

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-508649

(43) 公表日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl.⁸C 0 8 F 32/08
4/70
36/20

識別記号

MNV
MFG
MPK

庁内整理番号

7824-4J
8930-4J
9062-4J

F I

C 0 8 F 32/08
4/70
36/20MNV
MFG
MPKPublished on
Sept. 2. 1997

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全174頁)

(21) 出願番号 特願平7-514561
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)11月15日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)5月15日
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/13166
 (87) 国際公開番号 WO95/14048
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)5月26日
 (31) 優先権主張番号 08/153, 250
 (32) 優先日 1993年11月16日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BG, BR, CA, C N, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SK, UA

(71) 出願人 ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニ
 —
 アメリカ合衆国 オハイオ 44333-1799、
 アクロン、エンバシィ パークウェイ
 3935
 (72) 発明者 グッダール、ブライアン レスリー
 アメリカ合衆国 オハイオ 44313、フェ
 アローン、クロバー ヒル ロード 3959
 (72) 発明者 ベネディクト、ジョージ マーチン
 アメリカ合衆国 オハイオ 44139、ソロ
 ン、ディア ラン 37168
 (74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン官能性モノマーから誘導される付加ポリマーおよびそのためのプロセス

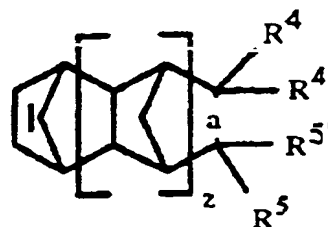
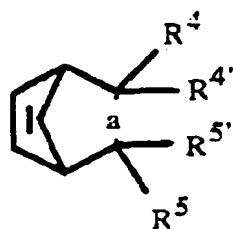
(57) 【要約】

ノルボルネン官能性モノマーから誘導される付加ポリマーが、スチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた、隣接炭素原子間に末端二重結合を有し、そして少なくとも1つの該炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有する化合物から選択された連鎖移動剤から誘導されるオレフィン性骨格により停止している。本発明の付加ポリマーは、VIII族金属イオン源を含有する単一または多成分触媒系から調製される。この触媒系は、ポリマー鎖の末端にのみ連鎖移動剤の挿入を触媒する点で特異である。

【特許請求の範囲】

1. 1種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に1種以上の単環モノオレフィンから誘導される繰返し単位から実質的になる付加ポリマーであって、スチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除く、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有する化合物から選択される連鎖移動剤から誘導されるオレフィン性骨格をその末端に有し、そして少なくとも1つの該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有し、且つ該連鎖移動剤から誘導される骨格は該ポリマーの末端にのみ位置している付加ポリマー。

2. 該ノルボルネン官能性モノマーが下記式



ここで、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ は、独立に、水素、ハロゲン、側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C_1-C_{10})アルキル、(C_1-C_{10})ハロゲン化アルキル、置換および非置換のシクロアルキル、(C_1-C_6)アルキリデニル、(C_6-C_{10})アリール、(C_6-C_{10})ハロゲン化アリール、(C_7-C_{15})アラールキル、(C_7-C_{15})ハロゲン化アラールキル、(C_1-C_{10})アルケニル、ビニル、(C_1-C_{10})アルケニル、但しアルケニルラジカルは末端二重結合を含有しない、式 $-C_nF_{2n+1}$ のハロゲン化アルキル、ここで n は1-20である、を表わし、 R^4 および R^5 は、これらが結合している2個の環炭素原子と共に4-12個の炭素原子を含有する飽和および不飽和環状基、または6-17個の炭素原子を含有する芳香族環を表わし、“ a ”は単結合または二重結合を表わし、“ z ”は1-5であり、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5

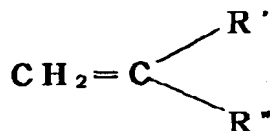
および $R^{5'}$ がアルキリデンラジカルを表わすときは、アルキリデンラジカルが結合している炭素原子は他の置換基を有することができず、そして“ a ”が二重結合であるときは、 R^4 から R^5 はアルキリデニルであることはできない、

で表わされる化合物から選択される請求項1の付加ポリマー。

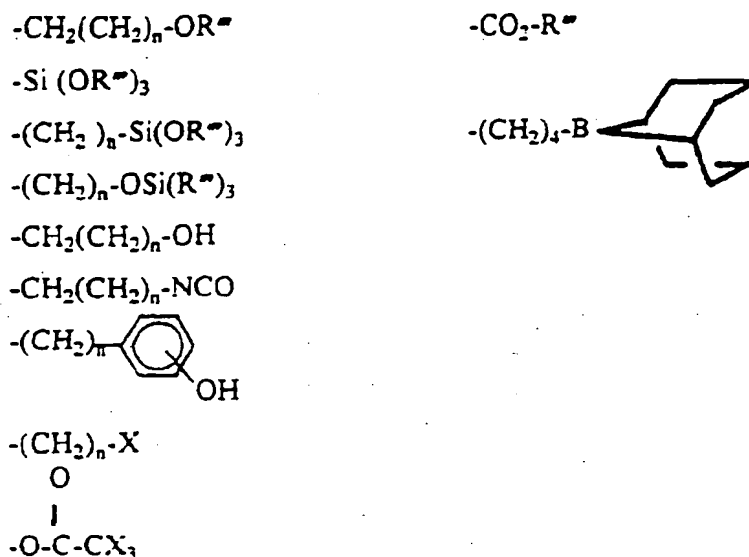
3. 該ノルボルネン官能性モノマーが、(a)ノルボルネン、(b)側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキルノルボルネン類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C_1-C_{10}) ハロゲン化アルキルノルボルネン類、(C_1-C_{10}) アルキリデニルノルボルネン類およびビニルノルボルネン類からなる群から選択される置換ノルボルネン、(c)側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキルテトラシクロドデセン類および (C_1-C_{10}) アルキルデニルテトラシクロドデセン類からなる群から選択されるテトラシクロドデセンおよび置換テトラシクロドデセン類、(d)ジシクロペンタジエン、(e)ノルボナジエン、(f)テトラシクロドデカジエン、(g)シクロペンタジエンの対称および非対称三量体類、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項2の付加ポリマー。

4. 該単環モノオレフィンが、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項1、2または3の付加ポリマー。

5. 該連鎖移動剤が下記式



ここでR'およびR''は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アラルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここで R'' は、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C_1-C_{10})アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C_1-C_{10})アルケニル、置換または非置換の(C_6-C_{10})アリールであり、 X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そして n は0-20である、

で表わされる化合物から選択される請求項1の付加ポリマー。

6. 該連鎖移動剤が、2-30個の炭素原子を有する α -オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンからなる群から選択される請求項5の付加ポリマー。

7. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンおよび1-ドデセンからなる群から選択される請求項6の付加ポリマー。

8. 約500-約2,000,000の範囲の分子量を有する請求項1の付加ポリマー。

9. 分子量が約3,000-約1,000,000の範囲である請求項8の付加ポリマー。

10. 分子量が約50,000-約500,000の範囲である請求項9の付加ポリマー。

11. 1種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に1種以上の単環モノオレフィンから誘導される結合した繰返し単位4-30個から実質的になる付加

オリゴマーであって、スチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除く、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有する化合物から選択される連鎖移動剤から誘導されるオレフィン性骨格をその末端に有し、そして少なくとも1つの該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有し、且つ該連鎖移動剤から誘導される骨格は該オリゴマーの末端にのみ位置している付加オリゴマー。

12. 該ノルボルネン官能性モノマーが下記式



ここで、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ は、独立に、水素、ハロゲン、側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) ハロゲン化アルキル、置換および非置換のシクロアルキル、 (C_1-C_6) アルキリデニル、 (C_6-C_{10}) アリール、 (C_6-C_{10}) ハロゲン化アリール、 (C_1-C_{15}) アラルキル、 (C_1-C_{15}) ハロゲン化アラルキル、 (C_1-C_{10}) アルキニル、ビニル、 (C_3-C_{10}) アルケニル、但しアルケニルラジカルは末端二重結合を含有しない、式 $-C_nF_{n+1}$ のハロゲン化アルキル、ここで n は1-20である、を表わし、 R^4 および R^5 は、これらが結合している2個の環炭素原子と共に4-12個の炭素原子を含有する飽和および不飽和環状基、または6-17個の炭素原子を含有する芳香族環を表わし、“a”は単結合または二重結合を表わし、“z”は1-5であり、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5

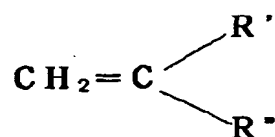
および $R^{5'}$ がアルキリデンラジカルを表わすときは、アルキリデンラジカルが結合している炭素原子は他の置換基を有することができず、そして“a”が二重結合であるときは、 R^4 から R^5 はアルキリデニルであることはできない、

で表わされる化合物から選択される請求項11の付加オリゴマー。

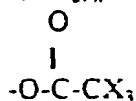
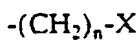
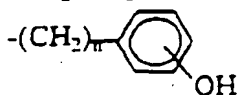
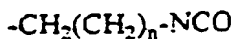
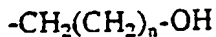
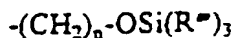
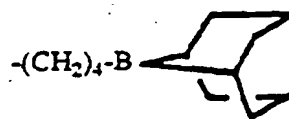
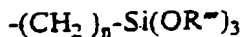
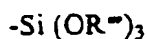
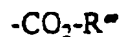
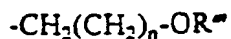
13. 該ノルボルネン官能性モノマーが、(a)ノルボルネン、(b)側鎖を有するお

よび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキルノルボルネン類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) ハロゲン化アルキルノルボルネン類、($C_1 - C_{10}$) アルキリデニルノルボルネン類およびビニルノルボルネン類からなる群から選択される置換ノルボルネン、(c) 側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキルテトラシクロドデセン類および ($C_1 - C_{10}$) アルキルデニルテトラシクロドデセン類からなる群から選択されるテトラシクロドデセンおよび置換テトラシクロドデセン類、(d) ジシクロペンタジエン、(e) ノルボナジエン、(f) テトラシクロドデカジエン、(g) シクロペンタジエンの対称および非対称三量体類、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項12の付加オリゴマー。

14. 該連鎖移動剤が下記式



ここで R' および R'' は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここで R'' は、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない $(\text{C}_3 - \text{C}_{10})$ アルケニルであり、 X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そして n は $0 - 20$ である、

で示される化合物から選択される請求項13の付加オリゴマー。

15. 該連鎖移動剤が、 $2 - 3.0$ 個の炭素原子を有する α -オレフィン、イソブチレン、 $1,7$ -オクタジエンおよび $1,6$ -オクタジエンからなる群から選択される請求項14の付加オリゴマー。

16. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、 4 -メチル- 1 -ペンテン、 1 -デセンおよび 1 -ドデセンからなる群から選択される請求項15の付加オリゴマー。

17. ノルボルネンまたは置換ノルボルネンから誘導され、 $47.5 - 48$ ppmの間に中心が位置する狭い多重線を伴って $45 - 55$ ppmに共鳴を示す非橋頭CH基に関する ^{13}C -NMRスペクトルおよびオレフィン性末端基の ^{13}C および ^1H -NMR共鳴特性を有する繰返し単位の付加ポリマーまたはオリゴマー。

18. 少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマー、溶媒、各々VIII族遷移金属イオン源を含んでなる単一成分または多成分触媒系、並び

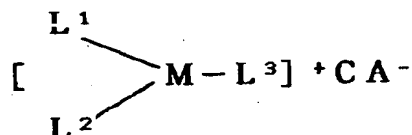
にスチレン類、ビニルエーテル類および非共役ジエン類を除いた、末端オレフィン性二重結合を隣接する炭素原子間に有し、少なくとも1つの該隣接炭素原子は

それに結合した2個の水素原子を有する化合物から選択される連鎖移動剤を含有してなる付加ポリマーを形成するための反応混合物。

19. 該単一成分触媒系は、VIII族金属コンプレックスおよび弱く配位している対アニオンから実質的になり、該カチオンは1個の金属-炭素 σ 結合によって該VIII族金属に直接結合し、且つ3個以下の π 結合によって、弱く配位している中性の供与性配位子に結合している炭化水素基を有する請求項18の反応混合物。

20. 該金属が、ニッケル、パラジウムおよびコバルトからなる群から選択される請求項19の反応混合物。

21. 該単一成分触媒系が下記式



ここで、MはNiまたはPdを表わし、

L^1 、 L^2 および L^3 はMの配位子を表わし、

1個の配位子のみが σ 結合を有し、全ての配位子全体で2または3個の π 結合を有し、そして

CA^- は該溶媒中に該カチオンを溶解するように選択された対アニオンを表わす、

で表わされる請求項20の反応混合物。

22. MnがNiを表わし、そして弱く配位した中性の該供与性配位子が、シクロ(C_6-C_{12})アルカジエン、ノルボナジエン、シクロ($\text{C}_{10}-\text{C}_{12}$)トリエン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンからなる群から選択される請求項21の反応混合物。

23. 弱く配位した該対アニオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AlF_4^- 、 O_3S^-

F_3S^- 、 SbF_6^- 、 $\text{SbF}_6\text{SO}_3\text{F}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_5]_4^-$ および $\text{B}[\text{C}(\text{H}_3)(\text{CF}_3)_2]_4^-$ からなる群から選択される請求項21の反応混合物。

24. 該溶媒が炭化水素溶媒である請求項18の反応混合物。

25. 該多成分触媒系が、VIII族遷移金属化合物；有機アルミニウム化合物；ルイス酸、強ブロンステッド酸、ハロゲン化合物、および電子供与化合物から選択される任意第3成分；を含んでなる請求項18の反応混合物。

26. ルイス酸が BF_3 ・エーテラート、 TiCl_4 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、およびトリス（パーフルオロフェニル）ボロンからなる群から選択され、該強ブロンステッド酸が HSbF_6 、 HPF_6 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 FSO_3H ・ SbF_5 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ およびパラトルエンスルホン酸からなる群から選択され、そしてハロゲン化合物がヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニルからなる群から選択され、且つ電子供与化合物が脂肪族および脂環族ジオレフィン類、ホスフィン類および亜リン酸塩類、並びにこれらの混合物から選択される請求項25の反応混合物。

27. 有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、モノアルキルアルミニウムジハライド類およびアルキルアルミニウムセスキハライド類およびこれらの混合物から選択される請求項25の反応混合物。

28. VIII族遷移金属化合物が、1座配位、2座配位および多座配位のイオン性または中性配位子並びにこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の骨格と結合したVIII族遷移金属イオンを含んでなる請求項25の反応混合物。

29. 該VIII族遷移金属化合物が、 Ni 、 Co 、 Pd 、 Pt 、 Fe および Ru からなる群から選択される請求項28の反応混合物。

30. 該VIII族遷移金属化合物が、ニッケルアセチルアセトナート類、ニッケルカルボキシレート類、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、コバルトネオデカノエート、鉄ナフテナート、パラジウムエチルヘキサノエート、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3\text{CH}_3)_2$ 、ニッケル(I)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラヒドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジヒドレート、ニッケル(II)アセチルア

セトナートテトラハイドレート、トランス-PdCl₂(PPh₃)₂、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、Pd(acetate)₂(PPh₃)₂、パラジウム(II)ブロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、鉄(II)クロライド、鉄(III)クロライド、鉄(II)ブロマイド、鉄(III)ブロマイド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、コバルト(II)アセテート、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート、コバルト(II)ベンゾエート、コバルトクロライド、コバルトブロマイド、ジクロロヘキシルコバルトアセテート類、コバルト(II)ステアレート、コバルト(II)テトラフルオロボレート、ビス(アリル)ニッケル、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス(アセト

ニトリル)ジクロライド、パラジウムビス(ジメチルスルホキサイド)ジクロライド、プラチニウムビス(トリエチルホスフィン)ハイドロブロマイド、ルテニウムトリス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、ルテニウムトリス(トリフェニルホスフィン)ハイドライドクロライド、ルテニウムトリクロライド、ルテニウムテトラキス(アセトニトリル)ジクロライド、ルテニウムテトラキス(ジメチルスルホキサイド)ジクロライド、ロジウムクロライド、ロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)トリクロライドからなる群から選択される請求項28の反応混合物。

3 1. (a) 1 種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に 1 種以上の単環モノオレフィン、

(b) ポリマー鎖生長の開始および下記(c)成分との組み合わせによるポリマー鎖生長の維持を行なう、予め形成された該VIII族金属の単一成分コンプレックス金属触媒、

(c) 有機金属共触媒の不存在下に、予め決められた量の末端オレフィン性連鎖移動剤、

ここで、該予め形成された単一成分触媒は、

(i) 該VIII族金属コンプレックスのカチオン、および

(ii) 弱く配位している対アニオン、

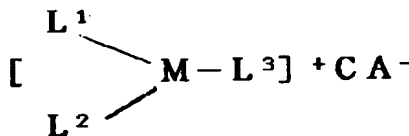
から実質的になり、

該カチオンは、1 個の金属-炭素 σ 結合によって該VIII族金属に直接結合し、且つ 3 個以下の π 結合によって弱く配位している中性の供与体配位子に結合している炭化水素基を有している、並びに

(d) 該環状オレフィンモノマー、該触媒および該連鎖移動剤が可溶な炭化水素またはハロゲン化炭化水素溶媒、

を含んでなる、成形可能な付加ポリマーが形成される実質的に無水の反応混合物。

3 2. 該予め形成された単一成分有機コンプレックス触媒が下記式



ここで、M は Ni または Pd を表わし、

L^1 、 L^2 および L^3 は M の配位子を表わし、

1 個の配位子のみが σ 結合を有し、全ての配位子全体で 2 または 3 個の π 結合を有し、そして

CA^- は該溶媒中に該カチオンを溶解するように選択された対アニオンを表

わす、

で表わされる請求項31の反応混合物。

33. MがNiを表わし、そして弱く配位した中性の該供与性配位子が、シクロ(C₆-C₁₂)アルカジエン、ノルボナジエン、シクロ(C₁₀-C₁₄)トリエン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンからなる群から選択される請求項32の反応混合物。

34. 弱く配位した該対アニオンが、BF₄⁻、PF₆⁻、AlF₄O₂SCF₃⁻、SbF₆⁻、SbF₆SO₃F⁻、CF₃SO₃⁻、B[C₆F₅]₄⁻およびB[C₆H₄(CF₃)₂]₄⁻からなる群から選択される請求項33の反応混合物。

35. 1種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に1種以上の単環モノオレフィン、溶媒、多成分触媒系、この多成分触媒系は、

(a)VIII族遷移金属イオン源、

(b)有機アルミニウム化合物、

(c)ルイス酸、強ブロンステッド酸、脂肪族および脂環族ジオレフィンから選択される電子供与化合物並びにこれらの混合物から選択される任意第3成分を含有する、並びにスチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた、末端オレフィン性二重結合を隣接する炭素原子間に有し、少なくとも1つの該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有する化合物から選択される連鎖移動剤を含有してな

る付加ポリマー形成のための反応混合物。

36. 遷移金属イオン源が下記式



で表わされる化合物から選択される請求項35の反応混合物。

上記式中、

Cはカチオンを表わし、

Mは、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウムおよび白金の群から選択されるVIII族遷移金属を表わし、

XおよびYは独立にアニオン性配位子を表わし、

L は中性配位子を表わし、

x' 、 y' および 1 は 0 - 15 である、但し x' 、 y' および 1 の全てが同時に 0 となることはできず、

c は 0、1、2 または 3 であり、

c' は C の電荷であり、

m は 1 - 4 であり、

$$m' \text{ は式 } \frac{(x x' + y y') - c c}{m}$$

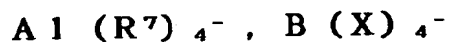
で決定される V!!!! 族遷移金属 M の酸化状態であり、

x' は X の電荷の絶対値であり、

y' は Y の電荷の絶対値である；

ここで、C は、存在するのであれば、有機アンモニウム、有機アルソニウム、有機ホスホニウムおよびピリシジニウム配位子からなる群から選択されるカチオンを表わし、X および Y は、独立に、水素化物、ハロゲン化物、プソイドハロゲン化物、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキルアニオン類、($C_6 - C_{10}$) アリールアニオン類、シクロペンタジエニリドアニオン類、 π -アリル基類、 β -ジカルボニル化合物のエノール化物、カルボキシレート類、ハロゲ

ン化カルボキシレート類、硝酸塩類、亜硝酸塩類、硫酸水素塩類、アルミン酸塩類、ケイ酸塩類、リン酸塩類、硝酸塩類、アミド類、イミド類、リン化物類、硫化物類；($C_6 - C_{10}$) アリールオキサイド類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルコキシサイド類、水酸化物、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) ヒドロキシアルキル； PF_6^- 、 AlF_4^- 、 SCF_3^- 、 SbF_6^- 、並びに下記式

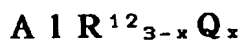


ここで、 R^7 および X は、独立に、ハライドあるいは側鎖を有するおよび側鎖を有さない炭化水素基を表わし、または X は 3,5-トリフロオロメチルフェ

ニルを表わす、

の化合物から選択される配位子からなる群から選択されるカチオンを表わし、
 そしてLはアセチレン類、 (C_1-C_{11}) モノ、ジおよびトリオレフィン類、 (C_1-C_{11}) シクロモノ、ジ、トリおよびテトラオレフィン類、一酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、ピリジン、ピリジン誘導体類、1,4-ジアルキル-1,3-ジアザブタジエン類、アミン類、尿素類、ニトリル類、有機エーテル類、テトラヒドロフラン、フラン、有機サルファイド類、アルシン類、スチピン類、ホスフィン類、亜リン酸塩類、ホスフィナイト類 (phosphinites)、ホスフォナイト類 (phosphonites)、オキシハロゲン化リン類、リン酸塩類、ケトン類およびスルホキサイド類からなる群から選ばれる中性配位子を表わす。

37. 該有機アルミニウム化合物が、下記式



ここで、 R^{12} は独立に側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキルおよび (C_1-C_{10}) アリールを表わし、Qは塩素、フッ素、臭素、ヨウ素、側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルコキシ、並びに (C_1-C_{10}) アリーロキシからなる群から選択さ

れるハライドもしくはプソイドハライド類であり、そしてxは0-2.5の数である、

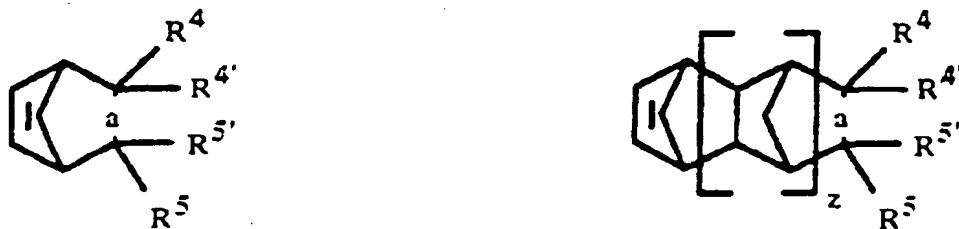
で表わされる請求項35の反応混合物。

38. 有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロラ

イド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライドおよびイソブチルアルミニウムセスキクロライドから選択された請求項37の反応混合物。

39. ルイス酸が $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 、 TiCl_4 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、およびトリス(パーフルオロフェニル)ボロンからなる群から選択され、該強ブロンステッド酸が HSbF_6 、および HPF_6 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ 、および $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群から選択され、そしてハロゲン化合物がヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニル並びにこれらの混合物から選択される請求項35の反応混合物。

40. 該ノルボルネン官能性モノマーが下記式



ここで、 R^4 、 $\text{R}^{4'}$ 、 R^5 および $\text{R}^{5'}$ は、独立に、水素、ハロゲン、側鎖を有するおよび側鎖を有さない($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$)アルキル、($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$)ハロゲン化アルキル、置換および非置換のシクロアルキル、($\text{C}_1 - \text{C}_6$)アルキリデニル、($\text{C}_6 - \text{C}_{10}$)アリール、($\text{C}_6 - \text{C}_{10}$)ハロゲン化アリール、($\text{C}_7 - \text{C}_{15}$)アラルキル、($\text{C}_7 - \text{C}_{15}$)ハロゲン化アラルキル、($\text{C}_2 - \text{C}_{10}$)アルキニル、ビニル、($\text{C}_3 - \text{C}_{10}$)アルケニル、但しアルケニルラジカルは末端二重結合を含有しない、式 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ のハロゲン化アルキル、ここでは n は1-20である、を表わし、 R^4 および R^5 は、これらが結合している2個の環炭素原子と共に

4-12個の炭素原子を含有する飽和および不飽和環状基、または6-17個の炭素原子を含有する芳香族環を表わし、“a”は単結合または二重結合を表わし、“z”は1-5であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がアルキリデンラジカルを表わすときは、アルキリデンラジカルが結合している炭素原子は他の置換基を有することができず、そして“a”が二重結合であるときは、 R^1 から R^4 はアルキリデニルであることはできない。

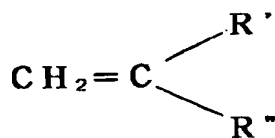
で表わされる化合物から選択される請求項18、19、21、25、31、32または35の反応混合物。

41. 該ノルボルネン官能性モノマーが、(a)ノルボルネン、(b)側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C_1-C_{10})アルキルノルボルネン類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C_1-C_{10})ハロゲン化アルキルノルボルネン類、(C_1-C_{10})アルキリデニルノルボルネン類および

ビニルノルボルネン類からなる群から選択される置換ノルボルネン、(c)側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C_1-C_{10})アルキルテトラシクロドデセン類および(C_1-C_{10})アルキルデニルテトラシクロドデセン類からなる群から選択されるテトラシクロドデセンおよび置換テトラシクロドデセン類、(d)ジシクロペンタジエン、(e)ノルボナジエン、(f)テトラシクロドデカジエン、(g)シクロペンタジエンの対称および非対称三量体類、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項40の反応混合物。

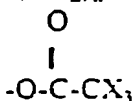
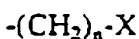
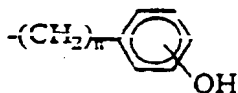
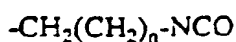
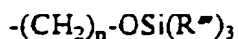
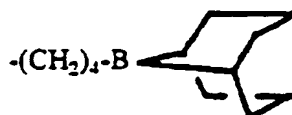
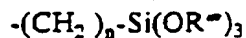
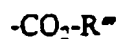
42. シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、およびこれらの混合物から選択される単環モノオレフィンから誘導される繰返し単位をさらに含んでなる請求項40の反応混合物。

43. 該連鎖移動剤が下記式



ここで R^1 および R^2 は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(

(C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C₃-C₁₀) アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここで R'' は、(C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C₃-C₁₀) アルケニルであり、X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そして n は 0-20 である、

で表わされる化合物から選択される請求項 18、19、21、25、31、32 または 35 の反応混合物。

44. 該連鎖移動剤が、2-30 個の炭素原子を有する α-オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび 1,6-オクタジエンからなる群から選択される請求項 43 の反応混合物。

45. 該連鎖移動剤が、エチレンまたはイソブチレンである請求項 44 の反応混合物。

46. 1 種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に 1 種以上の単環モノオレフィン、溶媒および多成分触媒系、この多成分触媒系は、

(a) VIII 族遷移金属がニッケル、コバルトおよびパラジウムから選択される V III 族遷移金属化合物、

(b) トリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、モ

ノアルキアルミニウムジハライド類およびアルキアルミニウムセスキハライド類、並びに

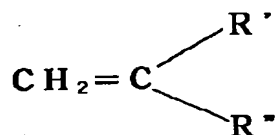
(c)任意にルイス酸、強ブロンステッド酸、ハロゲン化合物、 (C_1-C_{12}) 共役ジエン類および (C_1-C_{12}) 脂環族ジオレフィン類並びにこれらの混合物から選択される電子供与化合物からなる群から選択された任意第3成分を含有する、

を含有する付加ポリマー形成用反応混合物。

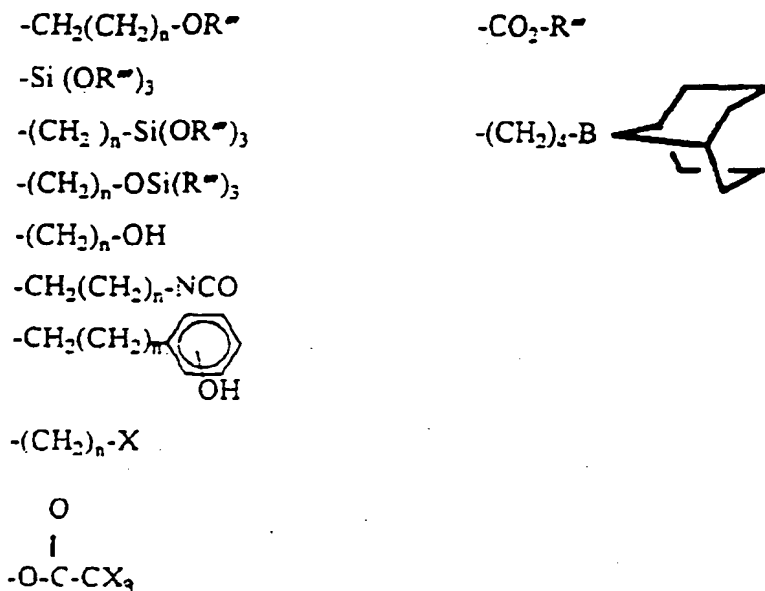
47. 第3成分が存在し、第3成分が BF_3 ・エーテラート、 $TiCl_4$ 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $B(OCH_2CH_3)_3$ 、およびトリス(パーフルオロフェニル)ボロン、 $HSbF_6$ 、および HPF_6 、 CF_3CO_2H 、 $FSO_3H \cdot SbF_5$ 、 $H_2C(SO_2CF_3)_2$ 、 CF_3SO_3H 、パラトルエンスルホン酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項46の反応混合物。

48. 第3成分が存在し、第3成分がヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニルおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項46の反応混合物。

49. 下記式



ここで R' および R'' は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C_1-C_{10}) アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここで R'' は、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ アルケニルであり、 X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そして n は0-20である、

で表わされる化合物から選択される連鎖移動剤をさらに含んでなる請求項46、47または48の反応混合物。

50. 該連鎖移動剤が、2-30個の炭素原子を有する α -オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンからなる群から選択される請求項49の反応混合物。

51. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンおよび1-ドデセン並びにこれらの混合物から選択される請求項50の反応混合物。

52. 1種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に単環モノオレフィン、溶媒および多成分触媒系、この多成分触媒系は

(a) ニッケル源、

(b) トリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムクロライド類およびこれらの混合物からなる群から選択される有機アルミニウム化合物、並びに

(c) $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 、 HSbF_6 、ブタジエン、シクロオクタジエンお

よびこれらの混合物からなる群から選択される成分を含有する、

を含んでなる付加ポリマー用反応混合物。

53. 該ニッケル源がニッケルアセチルアセトナート類、ニッケルカルボキシレート類、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3\text{CH}_3)_2$ 、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルプロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフロオロボレートからなる群から選択される化合物から選択されるニッケル塩である請求項52の反応混合物。

54. 該有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムおよびジエチルアルミニウムクロライド、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項53の反応混合物。

55. 該(c)成分が $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ および HSbF_6 を含有する請求項54の反応混合物。

56. アルミニウム金属： $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ ：ニッケル金属： HSbF_6 のモル比が10：9：1：1-2である請求項55の反応混合物。

57. 2-30個の炭素原子を有する α -オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンからなる群から選択される連鎖移動剤をさらに含有する請求項52、53、54、55または56の反応混合物。

58. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンおよび1-ドデセン、並びにこれらの混合物から選択される請求項57の反応混合物。

59. 該溶媒がハロゲン化炭化水素であり、そして該ノルボルネン官能

性モノマーが、(a)ノルボルネン、(b)側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C_1 - C_{10})アルキルノルボルネン類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C_1 - C_{10})ハロゲン化アルキルノルボルネン類、(C_1 - C_6)アルキリデニルノルボ

ルネン類およびビニルノルボルネン類からなる群から選択される置換ノルボルネン、(c)テトラシクロドデセンおよび側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキルテトラシクロドデセン類および ($C_1 - C_6$) アルキリデニルテトラシクロドデセン類からなる群から選択される置換テトラシクロドデセン類、(d)ジシクロペンタジエン、(e)ノルボナジエン、(f)テトラシクロドデカジエン、(g)シクロペンタジエンの対称および非対称三量体類、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項46、47、48、52、53、54、55または56の反応混合物。

60. 該溶媒がハロゲン化炭化水素であり、そして該ノルボルネン官能性モノマーが、(a)ノルボルネン、(b)側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキルノルボルネン類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) ハロゲン化アルキルノルボルネン類、($C_1 - C_6$) アルキレデニルノルボルネン類およびビニルノルボルネン類からなる群から選択される置換ノルボルネン、(c)テトラシクロドデセンおよび側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキルテトラシクロドデセン類および ($C_1 - C_6$) アルキレデニルテトラシクロドデセン類からなる群から選択される置換テトラシクロドデセン類、(d)ジシクロペンタジエン、(e)ノルボナジエン、(f)テトラシクロドデカジエン、(g)シクロペンタジエンの対称および非対称三量体類、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項49の反応混合物。

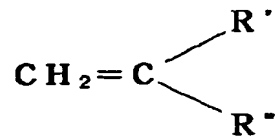
61. ハロゲン化炭化水素溶媒が、メチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンから選択される請求項59の反応混合物。

62. 配位重合より成形可能な付加ポリマーが形成され、且つ少なくとも

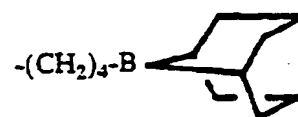
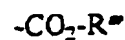
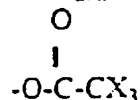
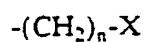
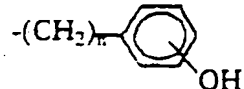
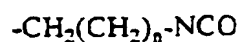
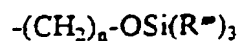
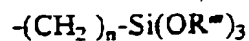
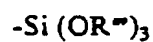
も1種のノルボルネン官能性モノマー、該モノマーの溶媒、VB族、VIB族、VIIB族またはVIII族の遷移金属化合物および少なくとも1種のモノマーの50%を該ポリマーに転換する有効量のアルキルアミノキサンを含有する混合物において、エチレン類およびスチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた

、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有し、そして少なくとも1個の該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有する化合物からなる群から選択されるオレフィン性連鎖移動剤の該モノマーのモル数に対して少量のモル量、ここで該連鎖移動剤が約20,000-約500,000の範囲の所望の数平均分子量Mwと相関し得る予め決められた量存在している、ことから実質的になる改良。

63. 該連鎖移動剤が下記式



ここでR'およびR''は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アラールキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここでR''は、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルケニル、置換または非

置換の (C_1-C_{10}) アリアルであり、Xは塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そしてnは0-20である、

で表わされる化合物から選択される請求項62の反応混合物。

64. 該モノマーがノルボルネンおよび置換ノルボルネンからなる群から選択される第1のモノマーであり、該ポリマーがホモポリマーであり、そして連鎖移動剤が該多環モノマーに対して50モル%未満の量で存在する請求項63の反応混合物。

65. 該モノマーは、ノルボルネンおよび置換ノルボルネンからなる群から選択される第1のモノマーが第2のモノマーに対して多い量で存在し、該ポリマーが第1および第2のモノマーのコポリマーであり、そして連鎖移動剤が該多環モノマーに対して50モル%未満の量で存在する請求項63の反応混合物。

66. 該第2のモノマーが、少なくとも1個のノルボルネン単位から誘導され、最大4個の縮合環を含む多環状のシクロモノオレフィン構造、1個のノルボルネン単位を有するシクロジオレフィン、モノ $(C_1-C$

,)シクロオレフィン、ノルボナジエンおよびシクロペンタジエンのトリマーからなる群から選択される請求項65の反応混合物。

67. 該環の1つは、非環状 (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) アルケニルまたは (C_1-C_6) アルキリデン置換基からなる群から選択される置換基を有する請求項66の反応混合物。

68. 配位重合より成形可能な付加ポリマーが形成され、少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマー、該モノマーの溶媒、VB族、VIB族、VIIB族またはVIII族の金属化合物を、少なくとも1種の該モノマーを該付加ポリマーに転換する有効量のアルキルアルミノキサン共触媒と組み合わせて含有し、且つ該金属がクロム、コバルト、モリブデン、タングステン、マンガン、ニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される、実質的に無水の反応混合物において、

該溶媒がハロゲン化炭化水素溶媒であり、それによってモノマーからポリマーへの転換が、実質的に非極性溶媒中で行われた場合と比較して、少なくとも100%以上であることから実質的になる改良。

69. 該ハロゲン化炭化水素溶媒が、ハロゲン化 ($C_1 - C_4$) アルキルまたはハロゲン化アリール溶媒である請求項68の反応混合物。

70. 該ハロゲン化炭化水素溶媒が、メチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンからなる群から選択される請求項69の反応混合物。

71. 該金属がニッケルである請求項69の反応混合物。

72. 該触媒が活性触媒担体上に存在する請求項19の反応混合物。

73. 該活性触媒担体が、アルミニウムトリフルオライドおよびシリカ上のアルキルアミノキサンからなる群から選択される請求項72の反応混合物。

74. 該溶媒が非極性炭化水素およびハロゲン化炭化水素からなる群から選択される請求項18の反応混合物。

75. 該溶媒がハロゲン化 ($C_1 - C_4$) アルカン類およびハロゲン化芳

香族からなる群から選択されるハロゲン化炭化水素溶媒である請求項18の反応混合物。

76. 1種以上のノルボルネン官能性モノマー、ハロゲン化炭化水素溶媒および多成分触媒系、この多成分触媒系は

(a) VIII族遷移金属イオン源、

(b) アルミノキサン、および

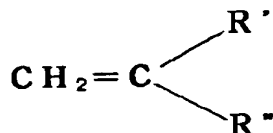
(c) $BF_3 \cdot$ エーテラート、 $TiCl_4$ 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $B(OCH_2CH_3)_3$ 、およびトリス (パーフルオロフェニル) ボロンからなる群から選択される成分を含有する、

を含んでなり、強ブロンステッド酸は $HSbF_6$ 、および HPF_6 、 CF_3CO_2H 、 $FSO_3H \cdot SbF_5$ 、 $H_2C(SO_2CF_3)_2$ 、 CF_3SO_3H およびパラトルエンスルホン酸からなる群から選択され、そして該ハロゲン化化合物はヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニル並びにこれらの混合物からなる群から選択される付加

ポリマー重合のための反応混合物。

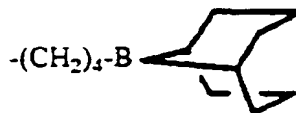
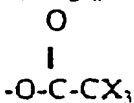
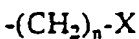
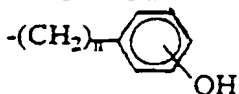
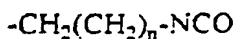
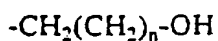
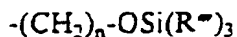
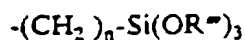
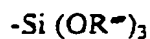
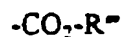
77. スチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除く、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性結合を有し、そして少なくとも1個の該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有する化合物から選択される連鎖移動剤をさらに含有してなる請求項76の反応混合物。

78. 該連鎖移動剤が下記式



ここでR'およびR''は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C

₃-C₁₀)アルケニル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₃-C₁₀)アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここでR''は、(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₃-C₁₀)アルケニルであり、Xは塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そしてnは0-20である、

で表わされる化合物から選択される請求項77の反応混合物。

79. 該連鎖移動剤が、2-30個の炭素原子を有する α -オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンからなる群から選択される請求項78の反応混合物。

80. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンおよび1-ドデセンからなる群から選択される請求項79の反応混合物。

81. 少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマー、非極性炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒およびおよびこれらの混合物からなる群から選択される溶媒、VIII族遷移金属化合物から実質的になる多成分触媒システム、ここでVIII族遷移金属はニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される、並びにアルキルアルミニウム化合

物含有してなる付加ポリマー形成用反応混合物。

82. 該VIII族遷移金属化合物が、ニッケルアセチルアセトナート類、ニッケルカルボキシレート類、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、コバルトネオデカノエート、パラジウムエチルヘキサノエート、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3\text{CH}_3)_2$ 、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、トランス- $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、 $\text{Pd}(\text{acetate})_2(\text{PPh}_3)_2$ 、パラジウム(II)ブロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロラ

イド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、コバルト (II) アセテート、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、コバルト (II) ベンゾエート、コバルトクロライド、コバルトブロマイド、ジクロロヘキシルコバルトアセテート類、コバルト (II) ステアレート、コバルト (II) テトラフルオロボレート、ビス (アリル) ニッケル、ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス (アセトニトリル) ジクロライドおよびパラジウムビス (ジメチルスルホキサイド) ジクロライドからなる群

から選択される請求項 8 1 の反応混合物。

8 3. 該 VIII 族金属化合物が、ニッケルエチルヘキサノエート、パラジウムエチルヘキサノエートおよびコバルトネオデカノエートからなる群から選択される請求項 8 2 の反応混合物。

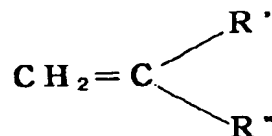
8 4. 該非極性炭化水素溶媒が、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、トルエン、キシレンおよびメチルシクロヘキサンからなる群から選択される請求項 8 1 の反応混合物。

8 5. 該極性炭化水素溶媒が、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロベンゼンおよび o-ジクロロベンゼンからなる群から選択される請求項 8 1 の反応混合物

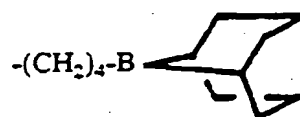
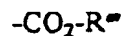
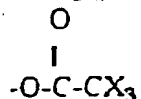
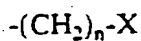
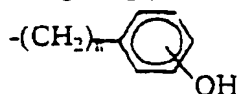
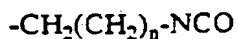
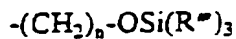
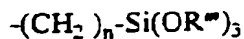
8 6. 該アルキルアルミニウム化合物が、モノアルキルアルミニウムジハライドおよびその混合物から選択される請求項 8 1 の反応混合物。

8 7. 該モノアルキルアルミニウムジハライドが、エチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドおよびその混合物からなる群から選択される請求項 8 1 の反応混合物。

8 8. 下記式



ここでR'およびR''は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここでR''は、(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルケニルであり、Xは塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そしてnは0-20である、

で表わされる化合物から選択される連鎖移動剤をさらに含有する請求項81、82、83、84、85、86または87の反応混合物。

89. 少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマーから誘導される繰返し単位を有する付加ポリマーの末端にオレフィン性末端基を付加するプロセスであって、ここで該オレフィン性末端基は、該付加ポリマーの末端のみに位置してその主鎖中に共重合されていない、1種以上のノルボルネン官能性モノマー、該モノマ

一のための溶媒、各々VIII族遷移金属源を含有する単一または多成分触媒の効果的な量並びにスチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた、隣接炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有し、そして隣接炭素原子の少なくとも1つはそれに結合した2個の水素原子を有する化合物から選択される連鎖移動剤を含有してなる反応混合物を反応させることを含む上記プロセス。

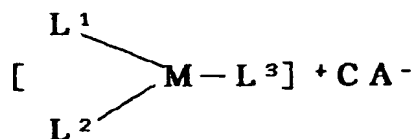
90. 少なくとも1種のノルボルネンから誘導される繰返し単位を含有

する付加ポリマーの分子量の制御プロセスであって、少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマー、該モノマーの溶媒、各々VIII族遷移金属源を含有する単一または多成分触媒の効果的な量並びにスチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有し、そして少なくとも1個の該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を含有する化合物から選択される連鎖移動剤を含有してなる反応混合物を反応させることを含む上記プロセス。

91. 該単一成分触媒系は、VIII族金属コンプレックスのカチオンおよび弱く配位している対アニオンから実質的になり、該カチオンは1個の金属-炭素 σ 結合によって該VIII族金属に直接結合し、且つ3個以下の π 結合によって、弱く配位している中性の供与性配位子に結合している炭化水素基を有する請求項89または90のプロセス。

92. 該金属が、ニッケル、パラジウムおよびコバルトからなる群から選択される請求項91のプロセス。

93. 該単一成分触媒系が下記式



ここで、MはNiまたはPdを表わし、

L^1 、 L^2 および L^3 はMの配位子を表わし、

1個の配位子のみが σ 結合を有し、全ての配位子全体で2または3個の π 結

合を有し、そして

CA^- は該溶媒中に該カチオンを溶解するように選択された対アニオンを表わす、

で表わされる請求項92のプロセス。

94. MがNiを表わし、そして弱く配位した中性の該供与性配位子が、シクロ(C_6-C_{12})アルカジエン、ノルボナジエン、シクロ($C_{10}-$

C_{12})トリエン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンからなる群から選択される請求項92のプロセス。

95. 弱く配位した該対アニオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AlF_4^- 、 SCF_3^- 、 SbF_6^- 、 $SbF_6SO_3F^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $B[C_6F_5]_4^-$ および $B[C_6H_5(CF_3)]_4^-$ からなる群から選択される請求項93のプロセス。

96. 該溶媒がハロゲン化炭化水素溶媒である請求項89または90のプロセス。

97. 該多成分触媒系が、VIII族遷移金属化合物；有機アルミニウム化合物；ルイス酸、強ブロンステッド酸、ハロゲン化合物、および電子供与化合物およびこれらの混合物から選択される任意第3成分；を含んでなる請求項89または90のプロセス。

98. ルイス酸が BF_3 ・エーテラート、 $TiCl_4$ 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $B(OCH_2CH_3)_3$ およびトリス(パーフルオロフェニル)ボロンからなる群から選択され、該強ブロンステッド酸が $HSbF_6$ 、 HPF_6 、 CF_3CO_2H 、 FSO_3H 、 $H \cdot SbF_6$ 、 $H_2C(SO_2CF_3)_2$ およびパラトルエンスルホン酸からなる群から選択され、そしてハロゲン化合物がヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニルおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項97のプロセス。

99. 有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、モノアルキルアルミニウムジハライド類およびアルキルアルミニウムセスキハライド類およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項

97のプロセス。

100. VIII族遷移金属化合物が、1座配位、2座配位および多座配位のイオン性または中性配位子、およびこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の骨格と結合したVIII族遷移金属イオンを含んでなる請求項97のプロセス。

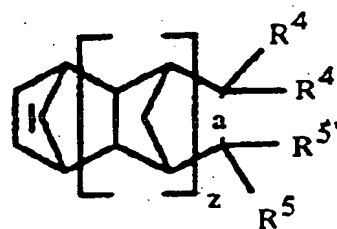
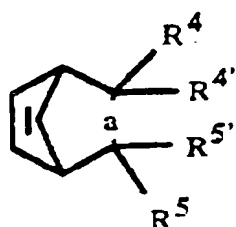
101. 該VIII族遷移金属化合物が、Ni、Co、Pd、Pt、FeおよびRuからなる群から選択される請求項100のプロセス。

102. 該VIII族遷移金属化合物が、ニッケルアセチルアセトナート類、ニッケルカルボキシレート類、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、コバルトネオデカノエート、鉄ナフテナート、パラジウムエチルヘキサノエート、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3\text{CH}_3)_2$ 、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、 $\text{trans-PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、 $\text{Pd}(\text{acetate})_2(\text{PPh}_3)_2$ 、パラジウム(II)プロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、鉄(II)クロライド、鉄(III)クロライド、鉄(II)プロマイド、鉄(III)プロマイド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルプロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクトート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、コバルト(II)アセテート、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート、コバルト(II)ベンゾエート、コバルトクロライド、コバル

トブロマイド、ジクロロヘキシルコバルトアセテート類、コバルト (II) ステアレート、コバルト (II) テトラフルオロボ

レート、ビス (アリル) ニッケル、ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス (アセトニトリル) ジクロライド、パラジウムビス (ジメチルスルホキサイド) ジクロライド、プラチニウムビス (トリエチルホスフィン) ハイドロブロマイド、ルテニウムトリス (トリフェニルホスフィン) ジクロライド、ルテニウムトリス (トリフェニルホスフィン) ハイドライドクロライド、ルテニウムトリクロライド、ルテニウムテトラキス (アセトニトリル) ジクロライド、ルテニウムテトラキス (ジメチルスルホキサイド) ジクロライド、ロジウムクロライド、ロジウムトリス (トリフェニルホスフィン) トリクロライドからなる群から選択される請求項 101 のプロセス。

103. ノルボルネン官能性モノマーが下記式



ここで、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ は、独立に、水素、ハロゲン、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキル、($C_1 - C_{10}$) ハロゲン化アルキル、置換および非置換のシクロアルキル、($C_1 - C_6$) アルキリデニル、($C_6 - C_{10}$) アリール、($C_6 - C_{10}$) ハロゲン化アリール、($C_7 - C_{11}$) アラルキル、($C_7 - C_{11}$) ハロゲン化アラルキル、($C_2 - C_{10}$) アルキニル、ビニル、($C_3 - C_{10}$) アルケニル、但しアルケニルラジカルは末端二重結合を含有しない、式 $-C_nF_{2n+1}$ のハロゲン化アルキル、ここでは n は 1 - 20 である、を表わし、 R^4 および R^5 は、これらが結合している 2 個の環炭素原子と共に 4 - 12 個の炭素原子を含有する飽和および不飽和環状基、または 6 - 17 個の炭素原子を含有する芳香族環を表わし、“a”は単

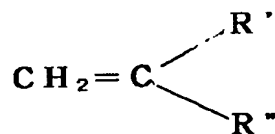
結合または二重結合を表わし、“z”は1-5であり、R¹、R^{1'}、R²およびR^{2'}がアルキリデンラジカルを表わすときは、アルキリデンラジカルが結合している炭素原子は他の置換基を有することができず、そして“a”が二重結合であるときは、R¹からR²はアルキリデニルであることはできない、

で表わされる化合物から選択される請求項81、89または90の反応混合物

104. 該ノルボルネン官能性モノマーが、(a)ノルボルネン、(b)側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキルノルボルネン類、側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C₁-C₁₀)ハロゲン化アルキルノルボルネン類、(C₁-C₁₀)アルキリデニルノルボルネン類およびビニルノルボルネン類からなる群から選択される置換ノルボルネン、(c)テトラシクロドデセンおよび側鎖を有するおよび側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキルテトラシクロドデセン類、(C₁-C₁₀)アルキルデニルテトラシクロドデセン類からなる群から選択される置換テトラシクロドデセン類、(d)ジシクロペンタジエン、(e)ノルボナジエン、(f)テトラシクロドデカジエン、(g)シクロペンタジエンの対称および非対称三量体類、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項103の反応混合物。

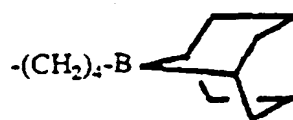
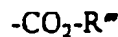
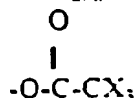
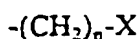
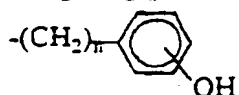
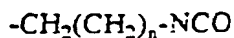
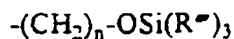
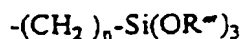
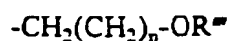
105. 該反応混合物が、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテンおよびこれらの混合物からなる群から選択されるモノシクロオレフィンにさらに含有する請求項104の反応混合物。

106. 該連鎖移動剤が下記式



ここでR¹およびR²は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C

₁-C₁₀)アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀)アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここでR''は、(C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない(C₁-C₁₀) アルケニルであり、Xは塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そしてnは0-20である、

で表わされる化合物から選択される請求項89または90のプロセス。

107. 該連鎖移動剤が、2-30個の炭素原子を有するα-オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンからなる群から選択される請求項106のプロセス。

108. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンおよび1-ドデセンからなる群から選択される請求項107のプロセス。

109. 少なくとも1種の金属水素化物σ結合を含有するVIII族金属コンプレックス、少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマーおよび非スチレン性、非ビニルエーテル性の、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有し(共役ジエン類を除く)、そして該隣接炭素原子の少なくとも1つはそれに結合した2個の水素原子を有する化合

物から選択される連鎖移動剤を含んでなる反応組成物。

110. 該VIII族金属水素化物の該VIII族金属がNi、PdおよびCoからなる群から選択される請求項109の組成物。

1 1 1. 該溶媒が脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 1 0 の組成物。

1 1 2. アルキルアルミニウム化合物をさらに含有する請求項 1 1 0 の組成物。

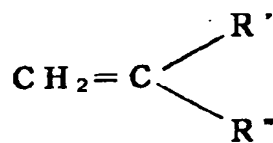
1 1 3. 該アルキルアルミニウム化合物がアルキルアルミニウムハライドである請求項 1 1 2 の組成物。

1 1 4. 有機アルミニウム化合物がトリアリルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、モノアルキルアルミニウムジハライド類およびアルキルアルミニウムセスキハライド類およびこれらの混合物から選択される請求項 1 1 2 または 1 1 3 の組成物。

1 1 5. ルイス酸、強ブロンステッド酸、ハロゲン化合物、脂肪族および脂環族ジオレフィンから選択される電子供与性化合物、ホスフィン類、亜リン酸塩類並びにこれらの混合物からなる群から選択される成分をさらに含有する請求項 1 1 2 の組成物。

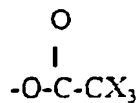
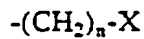
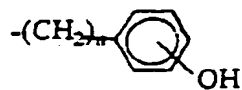
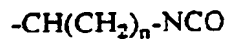
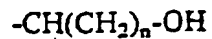
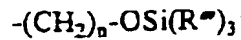
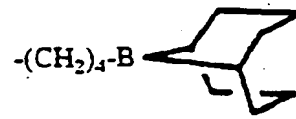
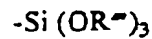
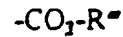
1 1 6. ルイス酸が BF_3 ・エーテラート、 TiCl_4 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、およびトリス(パーフルオロフェニル)ボロンからなる群から選択され、該強ブロンステッド酸が HSbF_6 、 HPF_6 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 FSO_3H 、 $\text{H}\cdot\text{SbF}_6$ 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、およびパラトルエンスルホン酸からなる群から選択され、そしてハロゲン化合物がヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニル、並びにこれらの混合物から選択される請求項 1 1 5 の組成物。

1 1 7. 該連鎖移動剤が下記式



ここで R' および R'' は、独立に、水素、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (

(C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するおよび側鎖を有さない (C₁-C₁₀) アルケニル、ハロゲンまたは下記基



ここでR''は、(C₁-C₁₀) アルキル、側鎖を有するまたは側鎖を有さない (C₁-C₁₀) アルケニルであり、Xは塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、そしてnは0-20である、

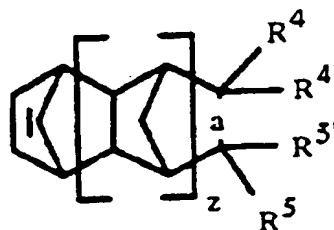
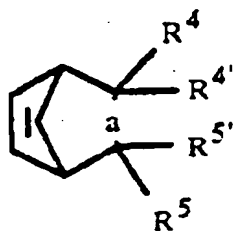
で表わされる化合物から選択される請求項109、110、111または116の組成物。

118. 該連鎖移動剤が、2-30個の炭素原子を有するα-オレフィン、イソブチレン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンからなる群から選択される請求項117の組成物。

119. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペ

ンテン、1-デセンおよび1-ドデセンからなる群から選択される請求項118の組成物。

120. 該ノルボルネン官能性モノマーが下記式



ここで、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ は、独立に、水素、ハロゲン、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキル、($C_1 - C_{10}$) ハロゲン化アルキル、置換および非置換のシクロアルキル、($C_1 - C_6$) アルキリデニル、($C_6 - C_{10}$) アリール、($C_6 - C_{10}$) ハロゲン化アリール、($C_1 - C_{10}$) アラルキル、($C_6 - C_{10}$) ハロゲン化アラルキル、($C_1 - C_{10}$) アルキニル、ビニル、($C_1 - C_{10}$) アルケニル、但しアルケニルラジカルは末端二重結合を含有しない、式 $-C_nF_{n-1}$ のハロゲン化アルキル、ここでは n は 1 - 20 である、を表わし、 R^4 および R^5 は、これらが結合している 2 個の環炭素原子と共に 4 - 12 個の炭素原子を含有する飽和および不飽和環状基、または 6 - 17 個の炭素原子を含有する芳香族環を表わし、“ a ” は単結合または二重結合を表わし、“ z ” は 1 - 5 であり、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ がアルキリデンラジカルを表わすときは、アルキリデンラジカルが結合している炭素原子は他の置換基を有することができず、そして“ a ”が二重結合であるときは、 R^4 から R^5 はアルキリデニルであることはできない、

で表わされる化合物から選択される請求項 119 の組成物。

121. 該オレフィン性末端基が該付加ポリマーの末端のみに位置し、ポリマー主鎖中に共重合されていない付加ポリマーの製造プロセスであって、1 種以上のノルボルネン官能性モノマー、該モノマーのための溶媒、効果的量の VIII 族遷移金属源を各々含んでなる単一または多

成分触媒系、並びにスチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除く、隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有し、且つ少なくとも 1 つの該隣接炭素原子はそれに結合した 2 個の水素原子を含有する化合物からなる連鎖移動剤を含有してなる反応混合物をを反応することを含むプロセス。

【発明の詳細な説明】

ノルボルネン官能性モノマーから誘導される付加ポリマー

およびそのためのプロセス

発明の背景

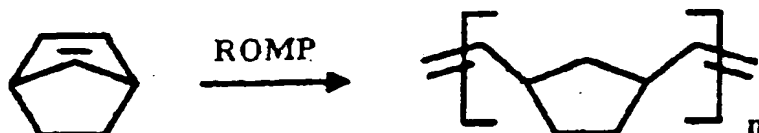
不飽和結合のない直接結合した多環状の繰返し単位を含有する鎖を持つポリマーの良く知られた利点の故に、当業者は、1個またはそれ以上に多環であって、モノオレフィンの不飽和の環状オレフィンモノマー、例えばノルボルネン、すなわちビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、簡略化して“NB”およびその置換体、例えばエチリデンノルボルネンまたはデシルノルボルネン、特に5（および/または6）の位置に少なくとも1つの置換基を有するこれらNBの置換モノマーの、加工可能な“付加ポリマー”を研究してきた。上記のモノマーを、ここでは総称して“ノルボルネン型”、“ノルボルネン官能性”、“NB型”あるいは“NB官能性”と便宜上言う。これは、NBあるいは置換NBと同じく、各NB型ポリマーはビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの付加重合誘導体から生じる繰返し単位を含有することによって特徴付けられることを認識してのことである。

第1のNB型、すなわちNB官能性モノマーは配位重合によって重合して(i)付加ホモポリマーを形成するか、(ii)第2のNB型、すなわちNB官能性モノマーと共に、ここで第1または第2のモノマーのいずれか1つのモノマーは他のモノマーに対して多いモル分率で存在する、付加NB型コポリマーを形成するか、(iii)NB型モノマーでない第2のモノマーと共に、この第2のモノマーは第1のモノマーに対して少ないモル分率で存在する、少なくとも1つのNB型、すなわちNB官能性モノマーの複数の繰返し単位を持つコポリマーを形成する。

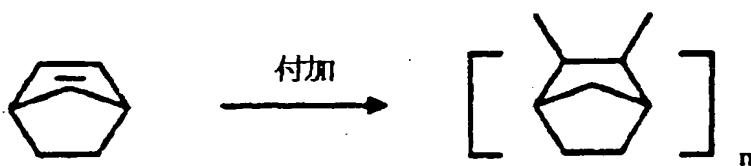
ポリノルボルネン、すなわち“ポリ(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)”あるいは簡略化してポリNBが最初に製造されたのはかな

り前のことである（米国特許第2,721,189号）。しかしながら、この最初の物質は2種類のポリマー、その1つは脆く、他方は熱成形可能で延伸可能なものを含んでいることがわかった。その後、脆いポリマーは低分子量の飽和ポリマ

一であることがわかり、付加型ポリマーと呼ばれた。そして熱成形可能なポリマーは開環メタセシス重合 (ROMP) によって生成し得ることが示された。ROMP ポリマーは付加ポリマーと以下の点で構造が異なる。(i) 1 種以上の NB 型モノマーの ROMP ポリマーは、出発モノマーが有している環よりも 1 つ少ない環状単位の繰返し単位を含む。(ii) 該出発モノマーは、ROMP ポリマーの不飽和骨格特性を介して結合しており、下記に示される如くである。



同じモノマーから形成されるにも拘らず、付加重合ポリ NB は ROMP ポリマーと明確に区別し得ることが今や明らかであろう。異なった (付加) 機構の故に、前者の繰返し単位は、下記に示されるように、C=C 不飽和骨格特性を有していない。



NB 官能性モノマーの ROMP ポリマーおよび付加ポリマーの構造上の違いは、物性、例えば熱的性質によって証明される。NB の付加型ポリマーは約 370℃ の高い T_g を有する。NB の不飽和 ROMP ポリマーは、約 35℃ の T_g を示し、且つ C=C の不飽和度が高い故に 200℃ を超える高温下では悪い熱安定性を示す。

その後、低分子量の付加ポリマーまたは ROMP ポリマーのいずれか

を選んで選択的に製造し得るように反応条件が最適化された。米国特許第 3,330,815 号は、その開示において、付加ポリマーのみが TiCl₄/Et₂AlCl または Pd(C₂H₅CN)₂Cl₂ により特定の条件下に合成されること、但し製造されたポリマーは分子量の範囲が 500-750 であり、その範囲では

如何なる実用的な応用のためにはポリマーがあまりにも脆いことを示した。

ノルボルネンの付加ポリマーは、“ジルコノセン型”触媒、例えばカミンスキー等 (Kaminsky et al.) およびその他の人々によって教示される、当業者に周知の触媒によって製造されることが示された。このポリマーは“ノルボルネン付加ポリマー”の高結晶形のものであることが見い出された。すなわち、NB官能性モノマーの付加ポリマーは全く不溶で、約600℃(酸化を避けるために真空下)で分解するまで、溶融しないことが報告されている。従って、このポリマーは加工できない (W. Kaminsky et al., J. Mol. Cat., 74(1992), 109; W. Kaminsky et al., Makromol. Chem., Macromol. Symp. 47, (1991), 83およびW. Kaminsky, Shokubai 33, (1991)536)。ジルコノセン触媒に加えられた特色のある特性は、エチレンとノルボルネンの共重合の触媒となることである。そのようなコポリマーにおいて、エチレン/NB共重合体に含有されるNBの量は高くも低くも変えることができる (W. Kaminsky et al., Polym. Bull. 1993, 31, 175)。

ジルコノセン触媒で生成するポリマーは、エチレン(または末端にエチレン性不飽和を含有する化合物)を骨格中に、複数の繰返し単位が列をなしてあるいは1個の単位で、ランダムに含むことができる。イオン性メタロセン触媒、例えばジルコノセンおよびハフノセンはカチオンとしてIVB族の金属を適合性のある弱い配位アニオンと共に使用することにも注意すべきである。これらの触媒は本発明で用いられる触媒と全く異なるのである。

溶融加工可能な、NB型モノマーの付加ポリマーの製造に向けて研究が続行され、これは払われている努力の主題である。“溶融加工可能”

とは、ポリマーがそのT_g以上且つ分解温度以下の温度範囲で熱成形できる程度に流動し得ることを意味する。今日まで、耐熱性であって、従来の装置を用いて押出しが可能で、射出成形、ブロー成形などが可能な程に熱成形および加工を行なうことができるNB官能性モノマーのポリマーを製造するに当って、固有の多くの課題を解決するための方法を開示したものはない。

今日まで、我々は、非晶性のNB付加ポリマーを分子量を制御しつつ商業的に

生産する実用的且つ信頼できる方法を知らない。あまりにも低い分子量のポリマーは、熱成形物品用途には制限がある。あまりにも高分子量のポリマーは、溶液からキャストし得るのみであり、ある場合には完全に不溶であり、熱成形は困難である。目標は1つ以上のNB官能性モノマーのみを用い、信頼できる制御方法により分子量Mwが50,000-500,000の範囲の付加ポリマーを製造することであった。そのようなポリマーの製造に使用し得る唯一の方法は、触媒系を早めに不活性化することによってであり、その触媒系はNBの非晶性ポリマーを製造し、ホモポリマーは100万台の分子量を有する。推定するに、分子量制御のこの方法は触媒の生産性が低く、分子量Mwを約150,000-350,000の範囲にする場合は、多量の触媒を使用することが必要となる。加工可能なNB型ポリマーを生成する課題が解決されていなかったのも、第2の同様に重要な課題である、用いられ得るレベルの、すなわち実用的なレベルの転換率を得るという課題は問いかけていなかった。

数年前、オレフィンおよび歪環構造化合物の重合で、カチオン性の弱く結合した遷移金属化合物の反応性が研究された(A. Sen, T. LaiおよびR. Thomas, *J. of Organometal. Chemistry* 358(1988)567-568, C. Mehler and W. Risse, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12, 255-259(1991))。弱く結合したCH₃CN(アセトニトリル)配位子を弱く配位した対アニオンと共に含むPdコンプレックスのみがアセトニトリルまたはニトロメタンの如き攻撃的溶媒と共に用いることができた。セン等

(Sen et al.)が上記コンプレックスを用いてNBを重合したとき、CHCl₃、CH₂Cl₂およびC₆H₆に不溶なホモポリマーが高収率で得られた。

同じ触媒および原料物質により同一の実験操作が、但しリッセ等(Risse et al.)は各成分を1/2のモル量使用して、行われた。リッセ等は、分子量Mnが240,000のポリNBホモポリマーの合成を報告した。他の実験では、NB対Pd^{II}化合物の比を変えて、分子量Mnが各々38,000および70,000で、Mw/Mnが1.36-1.45と低分散で、そして粘度が0.22-0.45 dl/gのポリNBが合成された。また、粘度が1.1のホモポリマーが合成さ

れ、この粘度は前の実験の分子量に関するデータから外挿により M_w は 10^5 を超えたことを示している。Mehler and Risse Makromol. Chem., Rapid Commun. 12, 255-8 (1991) の 258 頁の下部の実験セクションおよび 256 頁の表 1 の GPC データを参照のこと。ポリマーは 1,2-ジクロロベンゼンに可溶であり、1,2-ジクロロベンゼン中でリッセ等は、マエザワ等 (Maezawa et al.) が後述する欧州特許 445,755A で行ったように、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) および粘度計を用いて分子量を測定した。

マエザワ等は 2 成分触媒系で高分子量の NB ポリマーを製造することを開示した。その開示は、ポリマーは $10^5 - 10^7$ の範囲の分子量で好ましく生成すると述べている。所望の分子量を得る方法として、所定時間後、重合反応を停止することが示されている。このような停止は、酸性メタノールなどの外部停止剤によって触媒を分解することにより行われ、該外部停止剤は重合を中止するために反応に加えられる。触媒を不活性化しない剤により所定の範囲内に分子量を内部制御することは行われない。

具体的に、分子量を制御する 3 通りの公知の方法が示唆されている：(i) 用いる遷移金属化合物の量を変える；(ii) 重合温度を変える；そして (iii) 連鎖移動剤 (CTA) として水素を用いる (前記 '755A、9 頁

20-23 行参照)。

これらは Schnecko, Caspary and Degler in "Copolymers of Ethylene with Bicyclic dienes" Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 20 (1971) 141-152 (Nr. 283) で示唆されている。上記の示唆にも拘らず、'755A にはこれらのいずれかが効果的であることが示されていない。このことは明細書の具体例である実施例からすぐに帰結される。具体例である実施例 1 では、触媒はニッケルビスアセチルアセトナート $Ni(acac)_2$ とメタアルミノオキサン (MAO) との組み合わせを含み、 M_w が 2.22×10^5 (GPC による) であるポリ NB が生成していた。'755A 文献の表 1 に示されるように、(トリフェニルフォスフィン) ニッケル含有触媒が用いられた実施例 5、6 および 7 では各々 M_w が 234,000、646,000 そして 577,000 のホモポリマーが合成された

。トリフェニルフォスフィン配位子を有するニッケル触媒は、同じく用いられているビスシクロオクタジエニルニッケル（実施例3）およびビスシクロペンタジエニルニッケル（実施例4）よりも相対的に生産性が低い。

従って、 $Ni(acac)_2$ とMAOとの触媒系よりも実質的に低い生産性を有するニッケルベースの触媒のみが生成するホモポリマーの分子量を効果的に減少させるであろうという結論が導かれる。'755A文献に開示されるいずれのポリマーも熔融加工性がありそうだという示唆は存在しない。これらのポリマーが熔融加工されないとの結論はマエザワ等によって作られた全てのポリマーが溶液からキャストされているという証拠により支持される。

'755A文献の開示の重要な観点は、開示された触媒系が少なくとも2種の成分、すなわち遷移金属コンプレックスとメタアルミノキサンとの組み合わせであったことである。マエザワ等は、この多成分触媒系を用いて 5×10^5 を超える範囲の高分子量ポリマーを製造した。コンプレックス中の遷移金属成分がVB族、VIB族、VIIB族およびVIII族からのものでなければならず、そして該コンプレックスが、ポリマーを合理的な収

率で製造するために、メタアルミノキサンと組み合わせなければならないことは臨界的なことであった。共触媒の臨界性は、遷移金属化合物の具体例を示す実施例、すなわち遷移金属化合物は一般的にメタアルミノキサンが共触媒であるときのみ触媒的に効果的であるという実施例（比較実施例3および4）によって確認された。

実験上の証拠は、高生産性の触媒系を得るには特定のニッケルコンプレックスと活性剤としてのMAOを組み合わせることに限定されることを示していた。具体例である実施例全てはトルエン中で行われているから、彼らはハロゲン化炭化水素のような極性溶媒が生産性を向上させる可能性について気付いていなかったことは明らかである。

明らかに、'755Aの触媒／助触媒系によって得られた結果は、金属に置換し得る配位子が弱く配位し、配位する部分は σ 結合を形成しているVIII族金属触媒によって得られる結果と異なる。 σ 結合形成配位子がアリル基またはその共鳴

構造であれ、アリル金属結合はまず金属-Cの σ 結合であり、そこへ引き続きNB型骨格が挿入し、ポリマー鎖を環形成する。この挿入反応は、チーグラナータ触媒で類似のエチレンの生長過程として良く知られている。チーグラナー触媒は下記のテキストに詳細に記載されている (Comprehensive Organometallic Chemistry edited by Geoffrey Wilkinson et al., chapter "Ziegler-Natta Catalyst" by Gravens et al., 1982, page 482, et seq.)。アリル-ニッケルカチオン性コンプレックスはブタジエンの重合のために合成されてきた。しかし、アリル-ニッケル-シクロオクタジエン ("Allyl-NiCOD") カチオンコンプレックスは触媒的に活性がないと報告されていた (The Organic Chemistry of Nickel, P.W. Jolly and G. Wilke, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, page 352)。

一方、カチオン性ニッケル化合物はブタジエンの活性な重合触媒として長期間認識されていた (R. Taube, et al., Makromol. Chem., Macromol. Symp. 66, (1993) 245; L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi, J. of Polymer Sci. Pt. C, 16 (1967) 2525)。タウベ等 (Taube et al.)

は以下のように述べている: "鎖の生長はブタジエンのアリル-ニッケル結合へのブタジエンの挿入と共に新しいブテニル基がアンチ立体配置 (アンチ挿入) 的に常に生成することにより進行する"。アリル型配位子のニッケルへの配位は、ブタジエンが重合している間、連続的に維持される。このメカニズムはNB官能性モノマーの挿入メカニズムと明確に区別される。NB官能性モノマーの場合、まさに最初のモノマー分子のみの挿入がアリル型が配位した金属中心において生じる。

アリルニッケルハライドが単独で (ルイス酸の共触媒なしで)、ポリNBを製造するために用いられたが、しかしこれらの研究で製造されたNBポリマーの分子量は実際に低かった; 例えば1,000-1,500の分子量であった (L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi, Chim. Ind. (Milan) 46 (1964), 428)。ポリNBの低収率および低分子量は、触媒の不活性化のためであると考えられてきた。

極く最近になって、ジルコニウムと等しい遷移金属としてニッケル触媒を使用した唯一の例の中で、オカモト等 (Okamoto et al.) は欧州特許第 5 0 4 , 4 1 8 A 号の 4 6 頁、実施例 1 1 7 の中で、3 成分系の触媒系により高分子量ノルボルネンポリマーの製造を開示した。3 成分系触媒は、トルエン中、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートおよびニッケルジアセトナートを組み合わせて、その場で調製された。回収ポリマーの Mw は 1.21×10^4 であり、分子量分布は 2.37 であった。全体の明細書は、基本的にはジルコニウム含有触媒を用いたシクロオレフィンと α -オレフィンとの共重合に関するものであるが、オカモト等は、ニッケル触媒を用いてノルボルネンと α -オレフィンを反応させなかった。 α -オレフィン CTA の使用により分子量を制御する教示は、' 4 1 8 A 明細書の何処にもない。末端にオレフィン性末端基を持つポリマーを教示していない。 α -オレフィンが共重合する以外に何かを行なうということも何等教示していない。

α -オレフィンが、アルキルアルミニウム共触媒が存在しても存在し

なくても、CTA として作用する可能性を認識しなかったことは理解し得ることである。何故なら、シクロオレフィンと α -オレフィンとの共重合に関する大量の実験が存在したからである。そして、そのような重合実験において、 α -オレフィンが効果的な CTA と作用し得る可能性を開示する重合実験は存在しない。さらにエチレンあるいはプロピレンの大きい反応性が、連鎖移動ではなく共重合が理論的且つ期待される結果であるという予測を支えたのである。

ここで製造されたシクロオレフィン付加ポリマーを熔融加工することに関する実際的な考察を行なうと、分子量は 1 桁内、例えば 5 0 , 0 0 0 - 5 0 0 , 0 0 0 の範囲内で制御されるべきであるから、' 7 5 5 A 発明は課題に対する解決を与えることができず、課題を解決し得るような記載すら与えることができなかった。彼らは、決められた分子量範囲内において再現性の良いポリマーを信頼性良く製造することができることを示唆していない。彼らは CTA として水素の使用を示唆し、他の CTA、特に末端が非スチレン性で且つ非ビニルエーテル二重結合の CTA を使用することを試みることの理由を示さなかった。さらに、末端に不

飽和を有する化合物から誘導される末端基を持つポリマーについて何等開示していない。

挿入反応においてCTAとしての α -オレフィンの効果を予測する根拠、特に α -オレフィンが付加重合において生長するポリマー鎖の分子量を調整するのに効果的であるという限りにおいて、該効果を予測する根拠は何処にも存在しない。例えば多成分第VIII族触媒系がマエザワによって教示されるタイプのコンプレックス触媒として用いられるとしてもそうである。

非環状オレフィン、例えば1-ヘキセンは、環状オレフィンのROMPにおいて効果的なCTAとして知られており、クロス-メタセシスメカニズム (cross-metathesis mechanism) によって分子量が減少する。ROMPは金属カルベン (すなわち金属アルキリデン) 活性中心を含んでおり、これは環状オレフィンモノマーと相互作用してメタロシクロル

アルカン中間体を与える。繰返し単位はモノマー中のいずれのC=C二重結合に対応するC=C二重結合を含んでいる。非環状オレフィンが如何に効率的に生成する共重合体の分子量を減少させるかはオレフィンの構造および触媒系に依存する (K.J. Ivin, Olefin Metathesis, Academic Press, 1983)。対照的に、オレフィンとジオレフィンの付加 (すなわちビニル型) 重合は、Ni-CあるいはPd-Cのような金属-炭素の結合中へのモノマーの挿入を含む。NB型モノマーのコポリマーの生成に関係した数多くの開示およびオレフィンがROMP重合において効果的な連鎖移動剤であるという良く知られた事実にも拘らず、鎖停止のメカニズムの違いがここで教示されている共重合の連鎖移動剤としてオレフィンの使用を何故示唆しなかったかが今や明らかであろう。

β -水素の脱離による連鎖移動は、以前に記述されている。例えば, Polypropylene and other Polyolefins Polymerization and Characterization by Ser van der Ven, Studies in Polymer Science 7, Elsevier Amsterdam, etc. 1990 第1章 POLYPROPYLENE;

CATALYSTS AND POLYMERIZATION ASPECTS by Brian L. Goodall およびそのセクション1.6 題名 "The Effect of Catalyst and Process Variables on the Mol

ecular Weight and its Distribution ("Chain Transfer")、さらにセクション

1.6.3 On the Mechanism of Chain Transfer, pages 82-83を参照のこと。

典型的な α -オレフィン重合では、水素が分子量を制御する目的で導入される。第2のタイプのオレフィンを導入することで分子量の制限がなされる結果となるであろうこと、あるいは正確に決められたオレフィン性末端基を有するポリマー鎖を選択的に停止させるであろうことについては何等教示がない。

典型的な α -オレフィン重合において、“ β -水素の脱離”の良く知られたメカニズムによってポリマー鎖の末端近くに二重結合が生じることがわかっている。オレフィンポリマーの分子量を変化させるこのメカニズムでは、金属は炭化水素ラジカルに結合しており、この炭化水素ラ

ジカルには金属から β 位の炭素原子に水素が存在し、そして金属は、オレフィン基をそのままに残して β -水素が金属へ引き抜かれる反応を進行させる。これは不飽和ポリマー鎖および金属水素化物を生成する結果となる。一般的に β -水素の脱離速度と重合速度の比によって、ポリマーの分子量が制御される。ほとんどの重合触媒系について、触媒の β -水素の脱離を起こす傾向は広範囲に探索されねばならず、予測不能である。ポリマーの分子量は数多くのプロセス変数に依存する。変数としては、モノマーの選択、水素の存在または非存在、遷移金属周りの配位子環境、添加するドナー配位子の存在、触媒のタイプ（均一あるいは不均一）、共触媒の存在または非存在（共触媒の選択）および重合媒体（バルク、溶液、スラリー、ガス相）等々である。上記から明かなように、そして文献で上手に証明されているように、生成するポリ（ α -オレフィン）は飽和および不飽和の末端基のいずれをも混合して含有している。

VIII族金属触媒の場合、 β -水素の脱離に影響を及ぼす因子もまた予測できない。例えばニッケル触媒はエチレンの重合に用いられてきた。選択されたNi触媒に依存してダイマー（1-ブテン）、高級オレフィン（オリゴマー）および高分子量のポリエチレンのいずれかのみを生成することができる。高分子量のポリエチレンを得るためのエチレン重合用均一ニッケル触媒はクラブンデ等（U. Kläbunde et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. 25 p.1989(1987)およびオストヤ

スタルチェフスキー (Ostoja Starzewski) (P. W. Jolly and G. Wilke Vol. 2、前出) に記載され、ポリマーの分子量はニッケル周りの配位子環境および反応媒体の選択によって制御されるとしている。エチレンの重合が各種の異なったニッケル含有チーグラ触媒および単一成分ニッケル触媒の存在下に生じることが報告されている。一方、他のニッケル触媒は単にダイマーを生じるのみである (P. W. Jolly and G. Wilke Vol. 2、前出)。シェル・オイル・カンパニーはエチレンのニッケル触媒によるオリゴマー化を利用して、大規模なスケールで直鎖 α -オレフィンを製造している (G. W. Parshall and S. D. Ittel, Homogeneous Catalysis: The A

pplications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes, John Wiley and Sons, 1992 参照)。

グタール (同上、83 頁) が述べているように、異なった重合系、すなわちコバルト触媒によるブタジエンの重合 (ブタジエンゴムにする) では、 α -オレフィンが開始速度および生長速度に影響を及ぼすメカニズムは知られていた。しかしながら、反応が生起する速度およびゴム鎖に含まれるブタジエンの量は予測できず、ブタジエンに対してより多いモル量の α -オレフィンを反応器に存在させることが必要である。上記のことを考慮すると、先行技術には NB 官能性モノマーの重合に対して α -オレフィンの効果を予期する根拠はない。

ニッケル触媒はブタジエンの重合に用いられており、その際、溶媒は塩素化炭化水素でもなく、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒でもないことに注意すべきである。ある触媒では、ポリマーのミクロ構造はポリマーの分子量の関数である。他の触媒では、アセチレン類およびアレン類の不飽和炭化水素は開始および生長を遅らせ、連鎖移動を促進するが、ミクロ構造には影響を及ぼさない (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol. 2, page 537; John Wiley and Sons, 1985)。

しかしながら、モノオレフィンは、少なくとも添加量が相対的に少なければ、ブタジエンの重合に影響を及ぼさないことが報告されている (R. Sakata, J. Hoso, A. Onishi and K. Ueda, Makromol. Chem., 139 (1970) 73 参照)。なお

、他のニッケル触媒（異なった配位子環境を有する）は、単に“COD”およびシクロデカトリエン（“CDT”）の如き環状ダイマーおよびトリマーを与えるのみである。

ニッケル-シクロオレフィンコンプレックスの構造は、弱く配位した化合物を対アニオンとの組み合わせで有する遷移金属コンプレックスを探索する興味から研究されたことに注意すべきである。そのような研究は、R. K. Kempe and J. Sieler によって Zeitschrift für Kristallographie 201, 287-289(1992)に投稿されている。彼らは、上記コンプレ

ックスが触媒活性を有するであろうことを示唆していなかった。さらに、 $(\pi-C_6H_5NiCl)_2TiCl_4$ に関連した化合物は知られており、これら化合物は π -アリルニッケルハライドと強いルイス酸（例えば $TiCl_4$ 、 $AlBr_3$ ）とを反応することにより生成する。これらの化合物はブタジエンの重合およびオレフィンの二量化に用いられる。ニッケル触媒に関する公知の事実から、公知の金属コンプレックスをNB官能性モノマーの特に効果的な触媒として使用することを示唆しているという理論的な理由はなかった。

NB付加ポリマーの T_g を制御する要求が存在する。共重合体の T_g に対するアルキル置換基の効果は、T. Sagane et al., Macromol. Chem. 4, 37-52(1993)に、“Synthesis and characterization of poly(5-alkyl-2-norbornene)s by cationic polymerization. Effect of alkyl substituent length on monomer reactivity, Polymer structure and thermal properties”と題する論文に開示された。側鎖が長くなればポリマーの T_g は低くなる。しかしながら、共重合体は、 $AlEtCl_2$ /tert-ブチルクロライド触媒系で製造され、最も長い鎖の分子量 M_w は2,500未満であった。他の金属コンプレックス系あるいは他の触媒系が高分子量のものを生産する可能性を示唆していなかった。

上述した如く、先行技術は、末端に単一のオレフィン性基を有するNB型付加ポリマーを記載していないし示唆もしていなかった。また、先行技術は、付加重合されたNB型ポリマーの分子量分布の制御を末端に二重結合を有する連鎖移動剤の存在下に付加重合することで行なう方法を記載も示唆もしていなかった。さ

らには、選択された α -オレフィンCTAを反応媒体に導入することで選択的にNB型付加ポリマー鎖を停止し、正確に決められたオレフィン性末端基を有するようにすることの教示もない。加えて、先行技術は分子量Mwが2,500を超えるNB型ポリマーのTgを制御するために、アルキル置換基の長さの効果について述べていない。

発明の要約

従って、本発明の目的は、末端オレフィン性で非スチレン性の、非ビニルエーテル性の二重結合を含有する連鎖移動剤(“CTA”)から誘導された末端基を有する、但し該連鎖移動剤は末端近く以外にはポリマー鎖へ導入されていない、NB型付加ポリマーまたはコポリマーを製造することである。

本発明の他の目的は、制御可能なMwを有するNB型ポリマーを製造することである。

本発明のさらに他の目的は、

- (i) 非置換NBまたはノルボナジエンを含んだNB官能性モノマー、
 - (ii) (C_1-C_{10}) アルキル、 (C_1-C_{10}) ハロゲン化アルキル、 (C_6-C_{10}) シクロアルキル、ここでこれらは置換されていてもよい、で置換されたNB、または
 - (iii) (C_1-C_6) アルキリデングループ、または
 - (iv) アリールまたはハロゲン化アリール基、例えばフェニルNB、p-クロロスチリルNB、または (C_7-C_{15}) アラルキルまたはハロゲン化アラルキル基、例えば5-ベンジルNB、または
 - (v) ビニルノルボルネン(ビニルNB)、または
 - (vi) (C_3-C_{10}) アルキレニルNB、但しこれはビニル基で停止しない、すなわち、置換基中の二重結合は内部オレフィン性結合である、
- から誘導された繰返し単位を有するCTA停止付加ポリマーを製造することである。

本発明の他の目的では、NB官能性モノマーから誘導されるホモポリマーまたはコポリマーは、オレフィン性末端二重結合を有するCTAを予め決められた量

使用することにより、所望の分子量範囲内で形成される。CTAの使用量は、どの付加重合触媒が用いられても、ポリマーに対して選択された分子量の関数である。好ましくは、連鎖移動剤で停止し、連鎖移動剤は鎖末端となり、該末端にはオレフィン性二重結合が保存されている付加ポリマーのみを触媒が生成する。

本発明のさらなる目的は、NB官能性モノマー、遷移金属コンプレックスおよび充分な量のアルキルアルミノキサン共触媒の存在下、末端オレフィン性CTAを用いることにより、ポリマーの分子量範囲を制御することである。

本発明の他の特定の目的は、ノルボルネン官能性モノマーから誘導され、予め決められた範囲の制御された分子量を有するホモポリマーまたはコポリマーであって、該モノマーが、好ましくは5および/または6位に1個の(C_1-C_{11})アルキル置換基または(C_1-C_{11})ハロアルキル置換基またはエチリデン置換基を有し、そしてモノマーの少なくとも1つには所望の T_g を有するポリマーを与えるように置換基の長さが選ばれているようなホモポリマーまたはコポリマーを提供することである。

本発明のさらに他の特定の目的は、NB官能性モノマーから誘導され、該モノマーの少なくとも1つは2-20個の炭素原子を有する1個のアルキレン置換基を有し、所望の T_g を有するコポリマーを与えるように、モノマーの少なくとも1つには置換基の長さが選ばれしかもコモノマーの比が選ばれているコポリマーを提供することである。

本発明のさらなる他の目的は、より多い量の第1のモノマーと第2のモノマーからなり、第1のモノマーはNBおよび置換NBからなる群から選択され、第2のモノマーはモノ(C_1-C_{11})シクロオレフィン、ノルボナジエン、シクロペンタジエンのダイマー、シクロペンタジエンのトリマーおよび少なくとも1つのNB単位から誘導され、最大5個の環が融合した多環シクロモノオレフィン構造から選択され、そして好ましくは、CTAが第1のモノマーに対して10モル%以下、好ましくは5モル%以下の量で存在しているコポリマーを提供することである。

本発明のさらなる特定の目的は、重合が低級(C_1-C_{11})アルキルアルミノキ

サン共触媒の存在下あるいは非存在下であっても、非極性溶媒ではなく、ハロゲン化溶媒を用いることにより簡便に促進することにより、有機金属コンプレックスを形成するために用いられる遷移金属とは

無関係に、単一または多成分触媒系の存在下に形成される付加ポリマーの収量を促進させることである。特に、遷移コンプレックスと、少なくとも1つのNB官能性モノマーをNBと重合可能な他のNB官能性モノマーまたは単環モノマーと共に付加重合体に変換し得る効果的な量でアルキルアルミノキサンとを組み合わせ、金属がクロム、モリブデン、タングステン、コバルト、マンガン、ニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択された場合、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いると、モノマーからポリマーへの転換率は、前記出発化合物の重合が実質的に非極性の溶媒中で行われた場合と比較して、100%以上高いことが見出された。アルミノキサンの量は、好ましくは、触媒中の遷移金属の各当量に対して、Al換算で50-500当量である。

本発明の目的は、CTA末端を有し、Mwが50,000-500,000の範囲にある溶融加工可能なNB型ポリマーを製造することである。

本発明の他の目的は、NB型ポリマーに末端オレフィン性の末端基を付加する方法を提供することである。

0

本発明のこれらのおよび他の目的は、ノルボルネン官能性モノマーを、VIII族遷移金属イオン源を含有する単一成分あるいは多成分触媒系の存在下に重合することにより達成される。重合は、末端オレフィン性二重結合を隣接する炭素原子間に有し、そして該隣接する炭素原子の少なくとも1つには2個の水素原子が結合している連鎖移動剤、但しスチレン類、ビニルエーテル類、共役ジエン類を除く、を用いてあるいは用いずに行なうことができる。

本発明は、NB官能性モノマーから誘導された付加ポリマーに関し、該ポリマー鎖は隣接する炭素原子間の非ビニル、非ビニルエーテル末端オレフィン性二重結合を有し、隣接した炭素原子の少なくとも1つには該炭素原子に結合した2個の水素原子を有する化合物から選択される連鎖移動剤から誘導されたオレフィン性骨格で停止しており、しかも該連鎖移動剤から誘導される骨格は該ポリマー鎖

の末端のみに位置している。本発明の連鎖移動剤として共役ジエン類は除かれる。

本発明のNB型付加ポリマーはVIII族金属イオン源を含有する単一または多成分触媒系から調製される。この触媒系は、本発明の連鎖移動剤がポリマー鎖の末端にのみ挿入することを触媒する点において特異である。ポリマー鎖の末端にのみ位置することは、連鎖移動剤がポリマー鎖中に最小限の量で（ポリマー中に存在する全繰返し単位に加えてCTAから誘導される末端基に基づき1モル%未満）含まれることを排除しない。

我々の発明の触媒系は、エチレンまたは非スチレン性あるいは非ビニルエーテル性の二重結合を、ポリマーの末端を除いて、生成するポリマー中に含ませない。

まもなく明らかになるように、“触媒”という言葉が、該触媒が鎖の開始の作用と、 β -水素の脱離を誘発することによって鎖の停止の作用の両方を有している故に用いられる。

本発明で用いられている触媒との組み合わせにより、末端に二重結合を有する予め決められた量の α -オレフィンが効率の良い連鎖移動剤（CTA）として機能し、しかも約500-2,000,000の範囲の予め決められた重量平均分子量Mwの高分子量ポリマーを信頼性良く製造する。“末端二重結合を有するオレフィン”は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')$ の構造を有するオレフィンを意味する。ここで、 R' は、独立に、水素、炭化水素基、あるいは下記に定義する基を表わす。末端二重結合は非スチレン性、非ビニルエーテル性二重結合である。換言すれば、 R' はフェニルの如き芳香族骨格を表わすことができないし、また $-\text{OR}$ 骨格、ここでRは炭化水素基である、を表わすことができない。本発明のCTAはまた共役ジエン化合物を排除している。

上述のMwの範囲はポリスチレンに相関させてGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって決定された。

所望の相対的に狭い範囲内で制御可能なMwを持つNB型ポリマーは、末端二重結合を持つ炭化水素を用いることによって、最も好ましくは α -オレフィンを

用いることにより製造される。CTAとしての α -オレ

フィン、好ましくは結合される環状オレフィンに対して少量、しかも所望の分子量を与えるための割合で用いられる。オレフィンを多く用いると、コポリマーの分子量は低くなる。

生成する環状オレフィン(コ)ポリマーは、生長鎖を停止する β -水素の脱離反応によって生ずる特徴的な末端二重結合を有する。

NB官能性モノマーの重合においてオレフィンがエチレンの場合、エチレンは、最後にはビニル末端基となる。付加重合した環状オレフィンの繰返し単位があまり長くなければ、ビニル末端基は約4-50、好ましくは約4-30、最も好ましくは4-20のNB型繰返し単位を有する重合可能なマクロモノマーあるいはオリゴマーを与える。

かくして、Mwが500-3,000(4-約30の結合した繰返し単位に相当する)の範囲のMwを有するポリNBマクロモノマーを製造するためには、所望の鎖長に基づき、CTAとしてのオレフィンを計算したモル量使用すればよい。同様な方法で、約3,000-2,000,000、好ましくは3,000-1,000,000、より好ましくは20,000-5000,000、最も好ましくは50,000-500,000の範囲のポリマーが、オレフィンを比例量用いることにより製造される。所望であれば、より高い分子量のものが製造される。マクロモノマーあるいは熔融加工可能な(コ)ポリマーを容易に製造することができるのは、特別な環状オレフィン種が(共)重合するという特性の作用による。

本発明はこのようなポリマーを提供する。自明な理由により、熔融せずしかも従来用いられた溶媒に不溶な結晶性NBポリマーは“成形”あるいは“延伸”の操作には不適切である。

最も好ましくは、Mwの範囲が約50,000-500,000であって、従来の熱成形技術ですぐに加工可能なポリマーが製造されることである。しかしながら、モノマーがアルキル、アルキレンまたはアルキレン置換基で置換されていればより高いMwに設計されたポリマーも加工可能である。どの置換基が選択されても、選択された置換基中の炭素原子数(脂肪族炭素原子の数)に従って、ポリ

マーの加工性および靱性が

決定される。

製造されたポリマーは、熱成形、押出成形、射出成形、真空成形、圧縮成形、ブロー成形、プレス成形、溶液からのキャスト成形、溶媒による加工、繊維の形成および焼成を行い、各種の形状とすることができる。最終用途としては、自動車および輸送機関への応用、例えばライトニング、グレージング、アンダーフードコンポーネント、ボディパネル、バンパー、ダッシュボードなど；医療用途、例えば液操作装置など；電気および電子用途、例えばコンピュータハウジング、絶縁体など；ビルディングおよび建設への用途、例えば窓枠、塗料など；パネル器具および装飾器具；消費者用品、例えば家具；マイクロ波装置；包装；工業用品；および光学部品を含む。また、シート、チューブおよび任意の長さ、断面形状の他の成形品がポリマーを押し出すことにより成形される。制御された分子量のポリマーであるので、浸透気化法膜のような液からガスを分離するための膜手段に成形して用いられ、あるいは10億分の1オーダーの濾過、すなわち逆浸透膜のような異なった分子量を有する液の分離にも成形して用いられる。

本発明の低いMwのポリマー（オリゴマーあるいはマクロモノマー）はワックス、添加物、塗料、接着剤、シーラントなどに用いることができる。

NB型構造の繰返し単位を有する公知の環状（コ）ポリマーの加工性に関する問題点の共通の原因は、これらのポリマーが熔融加工性がないことである。この問題はポリマー鎖の生長が制御不能なことから発生している。この制御不能なことは、ノルボルネン官能性モノマーの付加重合のための知られている全ての重合システムに特有のことである。従って、NB官能性環状モノマーから熔融加工可能なポリマーを生成するという課題が問われたときに、適切な触媒の必須成分および触媒の構造のいずれも、当面の目的のために用いられた公知の触媒からは帰結できなかった。この目的は多環性の環状オレフィンのホモポリマーを製造すること、第1および第2の多環性の環状オレフィンのコポリマーを製造す

ること、あるいは多環性の環状オレフィンおよび他の単環性環状オレフィンとの

コポリマーを製造することである。我々は、溶液状であるいはスラリー状で行われる環状オレフィンのホモポリマーおよびコポリマーの付加配位重合に特に使用される数種の触媒系を提供した。

上記の“溶液状”でと言う場合、我々は従来の意味、すなわち開始剤、触媒、出発原料および反応生成物が溶液状にあって均一相をなしている場合のみならず、重合の際に、 $1\mu\text{m}$ 未満のミクロ粒子の相が存在し、その粒子は著しく小さく、典型的には $0.1\mu\text{m}$ 以下であって、あたかも単一相として挙動する場合をも含んで称する。このような2相反応系はコロイド溶液と呼ぶ。上記“スラリー”の場合、我々は、(i)溶液外に、典型的には析出して生じる明確な分離相によってポリマーの存在が証明される場合、または(ii)ポリマーが存在している相とは無関係に触媒が“活性”担体に固定されている場合の重合を称する。“活性”担体は“不活性”あるいは“非活性”担体と比べて生成するポリマーに対して明確な寄与を示す担体である。シリカのような不活性担体はそのような寄与を示さない。

図面の簡単な説明

本発明の前記およびその他の目的並びに利点は、以下の発明の好ましい態様の模式的な図を伴った、詳細な説明を参照することにより極めて良く理解し得るであろう。図面において、同じ引用番号は同じ要素を引用している。

図1は、本発明の触媒（ニッケルが示されている）がコポリマーを生成するための確信している機構を示す模式図である。

図2は、ノルボルネンと5-デシルノルボルネンのコポリマーの T_g に対する5-デシルノルボルネン濃度の効果を示す模式図である。

図3は、生成したポリノルボルネンの重量平均分子量に対する1-デセン濃度の効果を示すグラフである。

図4は、本発明のニッケル触媒で生成したポリマーの $^{13}\text{C}-\text{NMR}$

(50MHz)のスペクトルである。

図5は、本発明のパラジウム触媒で生成したポリマーの $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ (50MHz)のスペクトルである。

図6は、本発明のニッケル触媒で生成したポリマーの ^{13}C -NMR (50 MHz) のスペクトルである。

図7は、本発明のパラジウム触媒で生成したポリマーの ^{13}C -NMR (50 MHz) のスペクトルである。

図8は、本発明のニッケル触媒で生成したポリマーの ^1H - ^{13}C 2D NMR (500 MHz) の相関スペクトルである。

図9は、図8に示される2D NMRの脂肪族部分の拡大である。

発明の詳細な説明

本発明の1つの態様において、NB官能性モノマーと予め形成された単一成分のコンプレックス金属触媒との新規な実質的に無水の反応混合物が、該触媒がモノマーの挿入反応によってポリマー鎖を開始しかつこれが予め決められた量の末端オレフィン性の連鎖移動剤 (“CTA”) の存在下に起こるのであれば、制御可能な分子量のポリマー鎖に生長させることが見い出された。

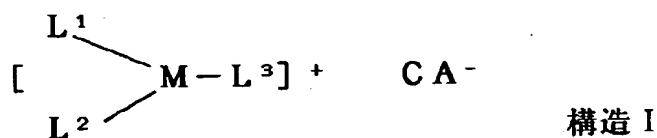
この反応混合物は、精製したモノマーを必要とせず、しかも触媒に対して高活性でない有機不純物が存在しても、それに対して敏感でない点で注目される。この性質は、周期律表の“反対側”からの有効な遷移金属を含む触媒、具体的にはジルコノセン、ハフノセン、チタノセン触媒などの触媒の性質と異なっている。典型的な操作条件下で、これら“反対側”の触媒は、10 ppm程度のわずかな量の水が存在しても全く不活性となること、そして不経済なモノマーの精製を必要とする多種の反応性の官能性物質に対して敏感であることが良く知られている。“実質的に無水である”とは、重合反応混合物中に存在する水分量が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下であることを意味する。

より具体的には、反応混合物は、以下の溶液が最も好ましい。すなわ

ち、ニッケルまたはパラジウムの予め形成された、単一成分のイオン性触媒とNB官能性モノマーとを、混合物中のモノマーのモル数に対して、予め決められた少いモル数のオレフィン性CTAと組み合わせ、アルミノオキサン (例えばMAO) またはアルミニウムアルキル (例えばトリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキ

クロリドなど)などの共触媒が存在しない溶液である。他の特定のVIII族の遷移金属(M)は、なんらかのコポリマーを生成するが、その効果は少ない。CTAは、エチレンまたは隣接した炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有し、ステレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた化合物である。該隣接炭素原子の少なくとも1つには、それに結合した2個の水素を有する。

予め形成される単一成分の有機金属コンプレックス触媒は、下式で表わされる



ここで、MはVIII族の金属を示し、好ましくはニッケルとパラシウムの群から選択される金属であり、 L^1 、 L^2 および L^3 は配位子を示し、各々別個にまたは2個あるいは3個すべてが一緒になって、Mに対して最大3個の π 結合および1個の金属-炭素の σ 結合を与え、 L^1 、 L^2 および L^3 は互いに同一であっても、異なっているとき、3個の別々の配位子を与え、または3個の配位子の中の2個が1個の配位子の一部分であることができ、またはすべて3個の配位子は同じ配位子の一部分であることができ、そして CA^- は弱く配位した対アニオンであり、すべての出発原料のための不活性な、すなわち非反応性の共溶媒にカチオンを溶解するように選択されたものである。

“適合性があり弱く配位するアニオン”は、カチオンに単に弱く配位

し、十分に移動し易く維持されていて、中性のルイス塩基によって置き換わり得るようなアニオンを意味する。より具体的には、本発明の触媒系の安定化アニオンとして作用するときは、アニオン性置換基またはその断片をカチオンへ移動させないようにして、中性の生成物を形成するようなアニオンを意味する。適合性のあるアニオンは、最初に生成したコンプレックスが分解するときに、中性に劣化しないアニオンである。

反応混合物は、最も好ましくは単一の相からなる。この相はコロイド状溶液を

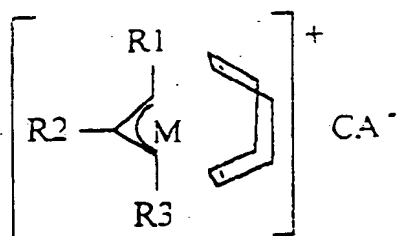
含む。別法として、反応は不均一触媒を用いて不均一系で行うことができる。該不均一触媒は、生成するポリマーのモルホロジーを制御するためにアルミニウムフルオライドの如き活性担体に固定した触媒によって特に示される。

単一成分触媒は、(i) 該有機“M”コンプレックスカチオン、ここで、“M”は最も好ましくは1個の“M”、好ましくはニッケルまたはパラシウム原子である、および(ii) 弱く配位した対アニオンから実質的になる。ここで、カチオンは、単一の金属-炭素 σ 結合によって、そして少なくとも1個の、しかし3個以下の π 結合によって“M”に直接結合している炭化水素基を有している。

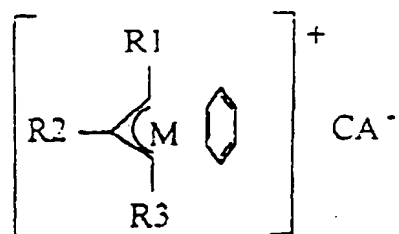
炭化水素基は、炭素-金属 σ 結合および少なくとも1個以上のオレフィン性 π 結合、この π 結合は共役していても、非共役であっても、芳香族環でもよい、を与えることによってVIII族金属コンプレックスを安定化することができる基を意味する。代表的な炭化水素基は(C_1-C_{10})アルケニル基であり、非環状、単環状または多環状のいずれでもよく、側鎖を有するあるいは側鎖を持たない(C_1-C_{10})アルコキシ基、(C_1-C_{10})アリールオキシ基またはハロゲンで置換されていてもよい。任意に、カチオンは、弱く配位している中性の配位子と2個以下の π 結合あるいは芳香環を介して結合していてもよい。このコンプレックスは、最も好ましくは(i) σ 結合および π 結合を与える単一のアリル配位子もしくはその共鳴構造、または(ii) 金属に少なくとも1つのオレフィン性 π 結合および末端の炭素原子から、この末端炭素原子はいずれのオ

レフィン性炭素原子から少なくとも2個の炭素-炭素単結合によって隔てられている、金属に σ 結合を与える化合物より実質的になる。弱く配位している中性の配位子は、好ましくはキレート状の2座配位子の環状(C_6-C_{10})ジオレフィン、例えばシクロオクタジエン(“COD”)またはジベンゾCOD、または芳香族化合物、例えばベンゼン、トリエン、キシレンあるいはメシチレンである。

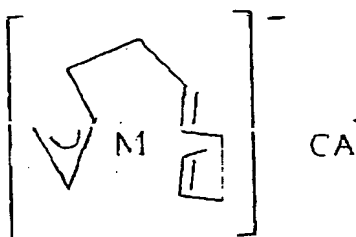
コンプレックスカチオンの具体例(i)は、以下に示される。



構造IIA



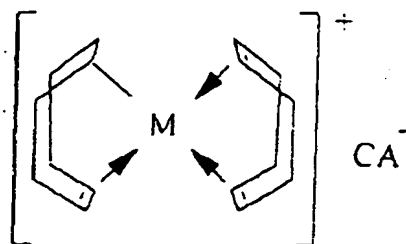
構造IIB



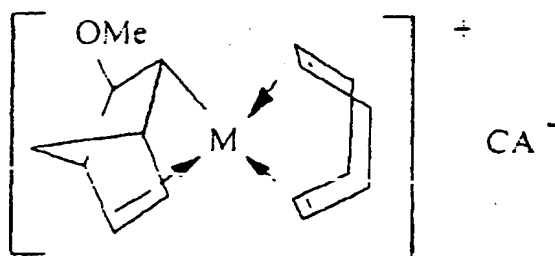
構造III

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに独立に水素原子または炭素原子1-8個を含むアルキル基、アラルキル基あるいはシクロアルキル基である。任意に、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち2個は結合して環構造を形成してもよい。

コンプレックスカチオン (ii) の具体例は以下に示される。



構造VI



構造V

相対的に不活性でしかも求核性に乏しく、弱く配位しているかあるいは配位していない対アニオン、この対アニオンはカチオンにトリエン、キシレンおよび1,2-ジクロロエタンなどの炭化水素溶媒およびハロゲン化炭化水素溶媒に基本的な溶解性を与える、を有している“M”の上記コンプレックスカチオンを提供することは、本発明の特定の目的である。アニオンは、ガリウム、アルミニウムおよびホウ素の四フッ化物、リン、アンチモンおよびヒ素の六フッ化物およびフェニル環にFまたはCF₃置換基を有するフェニルボレートからなる群より好ましくは選択される。

このような予め形成される単一成分のコンプレックスは、溶液中で形成され、そのまま1種以上のモノマーに添加される。または、予め形成される単一成分のコンプレックスは、溶液から固体として回収し、モノマーに添加してもよい。溶液であれ、固体であれ、予め形成される単一

成分のコンプレックスはVIII族金属を移動しやすい2座の配位子との組合わせで必ず有している。

本発明の他の具体例においては、NB官能性モノマーと、VIII族遷移金属イオン源、有機アルミニウム化合物および任意第3成分を含んでなる多成分触媒系との反応混合物は、予め決められた量の非スチレン性で、非ビニルエーテルの前述した連鎖移動剤の存在下にポリマー鎖を制御可能な分子量に生長させることが見いだされた。これは、単一成分触媒系について上述した同一の挿入メカニズムで起こる。

遷移金属イオン源は、VIII族遷移金属化合物であり、好ましくは反応媒体に可溶であるかまたは可溶にされ得る化合物である。VIII族遷移金属はイオン性および/または中性の配位子と結合している。

ここで用いられる言葉“有機アルミニウム化合物”はアルミノオキサンを含んでいない。しかし、アルミノオキサン、例えばMAOは、反応媒体が本発明のCTAを含有している場合、またはCTAが存在せず、ハロゲン化炭化水素希釈剤が用いられている場合、使用され得る。

以下の記載において、“ π -アリルコンプレックス”と述べているときは、その共鳴構造をも同等に含んで述べている。コンプレックスMカチオン中の2座配位子は、移動しやすくかつ π -アリルコンプレックスによって容易に置き換わる。配位子となり得るNB官能性骨格によって置き換わることによって、挿入反応が生じ、その結果予想外のことに、付加重合が滑らかに進行する。この置き換えおよび引き続く付加反応は、NB官能性モノマーが液相に存在し、しかもモノマーがニッケルコンプレックス中のジオレフィンよりも多いモル量で存在するとき、典型的には少なくとも1000:1を越えるモル量で存在するときに生じる。

“M”に結合しているとき、2座配位子は安定であることが知られているけれども、 π -アリルコンプレックス中でのモノマーの挿入反応により、特異なカチオン遷移金属生長種が生成する結果となる。上記で正確に定義した単一成分触媒系に加えて、我々はまたVIII族遷移金属イオン源、有機アルミニウム化合物および任意に第3成分を含有する多成分

触媒系を用いた場合も、上記カチオン性遷移金属生長種を生成することが可能であることを発見した。

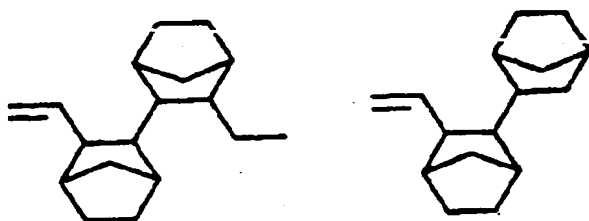
所望の平均長さのポリマー鎖を与えるために選択された適切な量の本発明の CTA が存在しない場合は、生長種は不飽和を測定可能な程には実質的に含まない環状オレフィン付加ポリマーを生成するが、望ましくないほどに高分子量である。生長モノマー骨格が挿入される“M-コンプレックス”からなる生長種の特異な構造に加えて、生長種は分子量およびガラス転移点 (T_g) が設計どおり重量平均分子量 M_w が 50,000 以上、好ましくは 500,000 以下のポリマーを生成する。 M_w が約 20,000 - 50,000 の範囲の低分子量のポリマーおよび M_w が 500 - 20,000 のオリゴマーも、積極的により多量のオレフィン CTA の存在下に重合を行うことによって生成し得る。

図 1 には、オレフィンが配位重合において効率的な CTA として作用すると信じられている機構が模式的に示されている。その機構は、連鎖移動が遷移金属触媒によるビニル型重合で β -水素の脱離によって生じる機構と類似している。このメカニズムは、2 個の β -水素を含有する生長ポリ (NB) 鎖を介して進行するが、2 個の β -水素のいずれも、一方の水素が橋頭に位置し、そして他方の水素が金属に対して“アンチ”、すなわち“トランス”に位置しているので、脱離し得ない。その結果、CTA が存在しないと生成するポリ (NB) の分子量は百万のオーダーに達する。

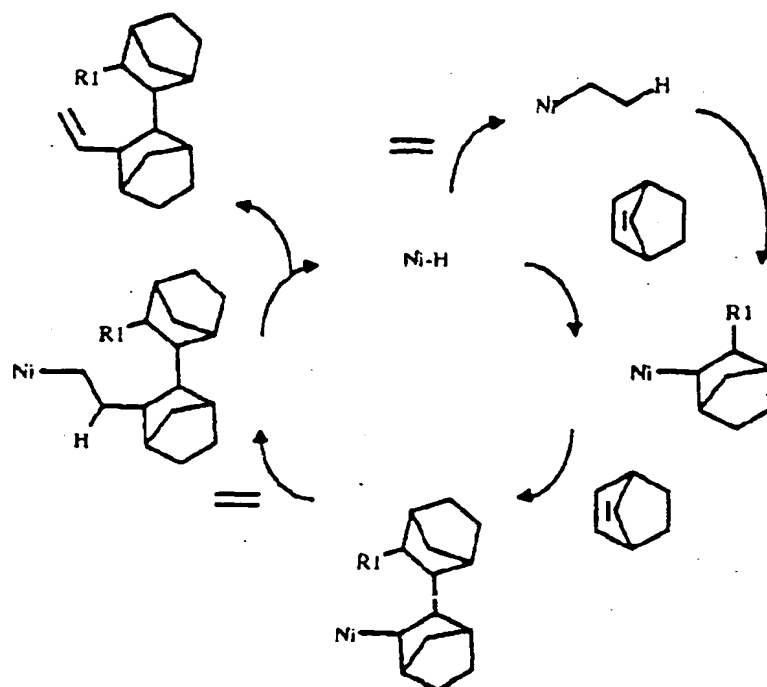
しかしながら、 α -オレフィン (図 1 では、1-デセンが示されており、 $R = C_6H_{13}$ が相当する) が挿入するとすぐに生成した金属アルキルには β -水素の脱離が起こり、オレフィン停止ポリ (NB) 鎖と VIII 族金属水素化物、例えばニッケル水素化物種とが発生する。金属水素化物中では、NB 分子が挿入し、次のポリ (NB) 鎖の生成を開始する。全体の効果は高効率の連鎖移動プロセスである。本発明の連鎖移動剤が存在しない場合、金属水素化物は、上述した目的のために生成することができない。

CTA (エチレン、250 p s i g) の存在下にノルボルネンを重合する触媒サイクルにおいて、VIII 族金属水素化物が中間体であることの確固たる証拠は、触媒として $[(c r o t y l) N i (C O D)] P F_6$ を用いる重合からの低分子量ノルボルネンオリゴマーの分離および構造解析により見いだされた。生成ポ

リマーのメタノール可溶分がGC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）により分析された。GCの僅かなピークの中に2つの重要なピークが見い出され、各々216および244の質量を有していた。分取GC法により、そのピーク成分が分離かつ単離された。1次元および2次元のNMR技術を用いて、これらの化合物が下記に示されるようなビニルおよび水素置換基を有するノルボルネンのダイマー（mass = 216）とビニルとエチル置換基を有するダイマー（mass = 244）であることが決定された（描かれた構造は、1つの立体化学、メソあるいはラセミ体を他のもの以上に好むということを意味しているのではない。立体化学に関しては未だ決定されていないからである）。



これらダイマーの分離および構造解析は、下記のメカニズムの具体的な証拠になり得る。



R1 = Hまたはエチル

このメカニズムにおいて、ニッケル水素化物触媒中間体は、ノルボルネンを挿入し、既に述べた理由で β -水素が脱離することができないニッケル-ノルボルネン骨格を与える。この骨格は、さらにノルボルネンを挿入することができ、引き続きエチレンを挿入する。このとき β -水素は脱離可能となり、質量が216のダイマー（ビニル、水素置換ノルボルネンダイマー）が生成する。

使用される条件下で、ニッケル水素化物触媒中間体へのエチレンの挿入は、ノルボルネンの最初の挿入との競争となる。2個の連続したノルボルネン単位に引き続きエチレンの挿入および β -水素の脱離は、質量244のダイマーを生成する（ビニル、エチル置換ノルボルネンダイマー）。

かくしてノルボルネンポリマー鎖中にオレフィン性末端基が存在することは、VIII族金属水素化物触媒種の間体性の証拠となり得る。

図2から、生成したコポリマーのTgは、モノマー混合物中の5-デ

シルNBの濃度の関数であることが明らかである。5-デシルNBの濃度が大であると、コポリマーのTgは低くなる。

図3から、CTAとしての α -オレフィンの効能が、所望の分子量を与えるために必要な α -オレフィンの濃度が10モル%未満、典型的には0.25-5モル%の相対的に低濃度によって証拠付けられる。図示されたメカニズムに従って計算されたオレフィン量により特定の目的のために再現性よく設計された所望の分子量を有するポリマーが得られる。 α -オレフィンが既に述べたように機能するという知識無しでは、環状オレフィンのこのように正確に設計された配位付加ポリマーはいかなる公知のプロセスを変化させても再現性良く製造することはできないであろう。

VIII族金属MがNiを表わすような本発明の単一成分触媒系の態様において、有機金属ニッケルカチオンは、形式上配位数は4であるが、酸化状態は2である。相対的に不活性でかつ親核性に乏しいアニオンの驚くべき効果は、ニッケルコンプレックスがハロゲン化炭化水素（例えば1,2-ジクロロエタン）および芳香族溶媒（例えばトルエンおよびキシレン）中に溶解するばかりでなく、2座配位子の急速な置き換えおよび本発明のCTAの存在下に選択された所望の相対的に狭い分子量範囲、例えば200,000-300,000の付加ポリマーの生成が生じやすいようになることである。

適切なアニオン設計の重要な点は、アニオンが移動しやすくかつ最終的な触媒種中でのカチオン金属コンプレックスとの反応に対して安定であるべきであることと、単一成分触媒が本発明の炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素溶媒に溶解し得るようになることである。水またはブロンステッド酸との反応に対して安定であり、アニオンの外側に位置して酸性プロトンをもたない（すなわち、強酸および強塩基と反応しないアニオン性コンプレックス）アニオンは、触媒系のための安定なアニオンとして資格付ける必要な安定性を有する。最大の移動性のために必要なアニオンの性質は、全体の大きさ、形（すなわち、大きい半径の湾曲）

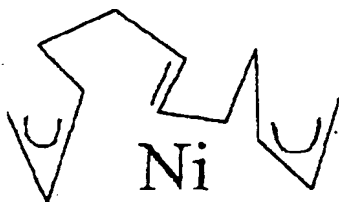
および親核性を含む。

一般的に、適切なアニオンは、触媒が選択した溶媒に溶解するようになる、いかなる安定アニオンであってもよく、しかも下記の属性を有する：（1）アニオンは、上述したルイス酸、ブロンステッド酸、還元性ルイス酸、プロトンをもたす

るルイス塩基、タリウムおよび銀イオンと安定な塩を形成すべきである；(2) アニオンの負電荷は、アニオン骨格中に非局在化するかあるいはアニオンの中心に局在化すべきである；(3) アニオンは、相対的に弱い親核性であるべきである；そして(4) アニオンは強力な還元剤あるいは酸化剤であってはならない。

上述した基準に合致するアニオンの例は以下のものである： BF_4^- ； PF_6^- ； AlF_4^- ； O_3SCF_3^- ； SbF_6^- ； $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2]_4^-$ ； $\text{SbF}_6\text{SO}_3\text{F}^-$ ；および $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_5]_4^-$ 。

好ましい前もって形成される単一触媒成分は、公知のトリスまたはテトラキスオレフィンニッケル化合物をプロトン化することによって形成され(P.W. Jolly and G. Wilke Voll, 前掲 page 252-338)、このプロトン化された化合物は、重合するためのNB官能性モノマーに添加する前は溶液から分離してはならない。トリスまたはテトラキスオレフィンニッケルを変換するための便利なプロトン源は、N,N-ジメチルアニリニウム テトラキス(ビス-3,5-トルフルオロメチル)フェニルボレートである。前駆体は、最も好ましくは、(i) (t, t, t-1, 5, 9-シクロドデカトリエン)ニッケルまたはビス(シクロオクタジエン)ニッケルおよび(ii)上記のいずれか1種とブタジエンとの反応生成物、この反応生成物は以下の構造で表わされる、



から選択される。

ニッケルを含有する好ましい活性種は、 π -アリル-Ni-ジオレフィンカチオン、例えば π -アリル-Ni-シクロ-1,5-オクタジエンカオチン、以下“[アリル-Ni-COD]”コンプレックス”と称する、とコンプレックスのための適合性があり弱く配位した対アニオンとの組み合わせからなる、前もって形成された単一触媒成分である。共触媒は必要でなく用いられない。しかし、試薬が異常に多くプロトン性不純物を含む状況下では、アルキルアルミニウム化合物の共触媒としての使用は有利になり得る。例えば、モノマー中に存在する水は、

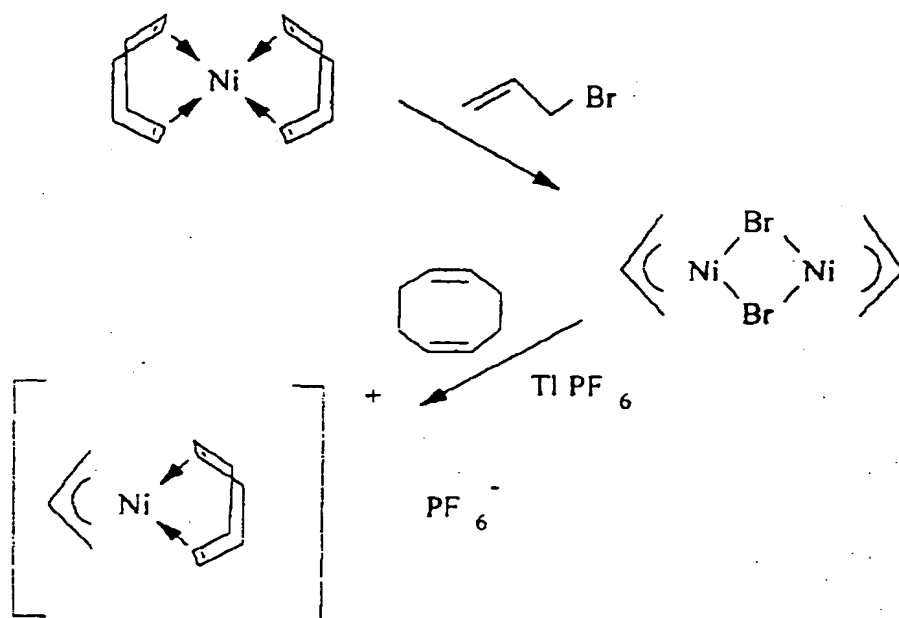
アルキルアルミニウム化合物によって補足され得る。

触媒は、いかなる公知の合成法によって調製される。その合成法によれば、酸性水素原子（すなわち、プロトン）と反応する2個の配位子を含有する $[\pi-(C_1-C_{12})シクロアルカジエニル]M$ コンプレックスと、商業的に容易に入手できかつ環境に許容され得る溶媒に溶解性を付与し、しかもカチオンであるコンプレックスとの適合性があり弱く配位する対アニオンを与え得るであろう塩とを組合わせる結果となる。

この組合わせにおいて、IIIA族の四フッ化物、例えば BF_4^- 、VA族の六化物、例えば PF_6^- アニオン、複数のフッ素あるいはトリフルオロメチル環置換を有するフェニルボレートまたは複数のフルオロメチル置換基を有するアリールボレートのアニオンを用いることが好ましい。このようなアニオンは、形成されるNi-コンプレックスに対して所望の可溶性を与え、適合性があり、コンプレックスに非配位である。さらに、NB官能性モノマーを重合する能力に悪影響を与えずに効果的にカチオンを安定化する。

特定の触媒、アリル-Ni-COD/弱く配位しているアニオンは、まず中性のNi[COD]₂コンプレックスを形成し、このコンプレックスをアリルプロマイドと反応させてビス（アリルニッケルプロマイド）を生成させて、これは次にタリウムヘキサフルオロフォスフェートあるいはシルバーヘキサフルオロアンチモネートの如きハロゲン引き抜

き剤およびアニオン供与塩を用いた切断に付す。この一連の操作は下記の如くである。



分割の際、1個のCOD配位子のみが残り、2個の π 結合を介してニッケルに結合する。

本発明の多成分触媒系の態様は、VIII族金属源、有機アルミニウム化合物および任意の第3成分を含んでなる。

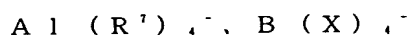
VIII族遷移金属源は、周期律表のVIII族から選択される少なくとも1種の遷移金属を含有する化合物から選択される。触媒的に活性なVIII族遷移金属イオン源を与える限り、遷移金属化合物に制限はない。好ましくは、VIII族金属化合物は、反応媒体に可溶であるかまたは可溶にし得るものである。好ましくは、VIII族遷移金属は、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、パラジウムおよび白金から選択される。

VIII族遷移金属化合物は、VIII族遷移金属に結合したイオン性および／または中性配位子を含む。イオン性および中性の配位子は、1座配位子、2座配位子、あるいは多座配位子骨格およびこれらの組合わせから

選択し得る。

VIII族遷移金属に結合し得て遷移金属化合物を形成し得るイオン性の配位子の代表例は、下記から選ばれるアニオン性配位子である。すなわち、クロライドイオン、ブロマイドイオン、アイオダイドイオンまたはフルオライドイオンなどの

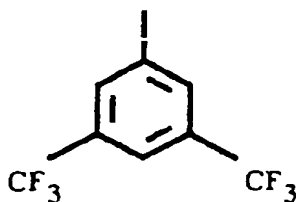
ハライド類；シアナイド、シアナート、チオシアナート、ハイドライドなどのブ
 ソイドハライド類；側鎖のあるもしくは側鎖のない ($C_1 - C_{10}$) アルキルアニ
 オン、フェニルアニオンなどのカルバニオン；シクロペンタジエニリドアニオン
 類； π -アリル基類；アセチルアセトノエート、2,4-ペンタンジオネート
 の如き β -ジカルボニル化合物のエノラート類および1,1,1,5,5,5-ヘキ
 サフルオロ-2,4-ペンタンジオネート、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペ
 ンタンジオネートなどのハロゲン化アセチルアセトノエート類；カルボキシレ
 ート類およびハロゲン化カルボキシレート類（例えばアセテート類、2-エチルヘ
 キサノエート、ネオデカノエート、トリフルオロアセテートなど）などの炭素の
 酸性酸化物および窒素酸化物（例えば硝酸塩類、亜硝酸エステル類など）、ビス
 マス酸化物（例えばビスマス酸塩類など）、アルミニウムの酸化物（例えばアミ
 ン酸塩類など）、シリコンの酸化物（例えばケイ酸塩など）、リンの酸化物（例
 えばリン酸塩類、亜リン酸塩類、ホスフィン類など）、硫黄の酸化物（例えばト
 リフラート、p-トルエンスルホネートなどの亜硫酸塩類、硫酸塩）のアニオン
 類；イリド類；アミド類；イミド類；酸化物類；リン化物類；硫化物類；($C_1 - C_{10}$)
 アリールオキシサイド類、水酸化物、ヒドロキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル
 ；カテコール類；オキシレート (oxylate) ；キレート状のアルコキシサイド類
 およびアリールオキシサイド類； PF_6^- 、 AlF_4^- 、 SCF_3^- 、 SbF_6^- および下
 記式で示される化合物から選ばれる。



ここで、 R^1 および X は独立に C_1 、 F 、 I および Br から選択されるハ

ロゲン原子、または置換あるいは非置換の炭化水素基である。炭化水素基の代表
 例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノ
 ニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシ
 ル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノノデシル、エイコシル、ヘ
 ンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシルおよびこれ
 らの異性体などの ($C_1 - C_{10}$) アルキル；ビニル、アリル、クロチル、ブテニ
 ル、ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル

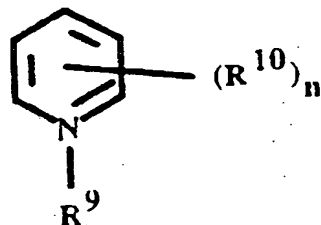
、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、ペンタコセニルおよびこれらの異性体などの ($C_{12}-C_{15}$) アルケニル；フェニル、トリル、キシリル、ナフチルなどの ($C_{6}-C_{10}$) アリール；ベンジル、フェネチル、フェンプロピル、フェンブチル、フェンヘキシル、ナフトオクチルなどの (C_7-C_{10}) アラルキル；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、2-ノルボルニル、2-ノルボネニルなどの (C_3-C_8) シクロアルキルである。上記の定義に加えて、下記ラジカルを表わす。



置換炭化水素基は、既に定義した炭化水素基の1個もしくはそれ以上の水素原子がC1、F、BrおよびIで置換されたもの（例えばパーフルオロフェニルラジカル）、水酸基、アミノ基、アルキル基、ニトロ基、メルカプト基などで置換されたものである。

イオン性配位子は、カチオンから選択することもできる。カチオンとしては、例えば有機アンモニウム、有機アルソニウム、有機ホスホニウム、

ム、ピリジニウム化合物であり、下記式で表わされる。



ここで、Aは窒素、ヒ素およびリンを示し、 R^8 ラジカルは独立に、水素、側鎖のあるもしくは側鎖のない (C_1-C_{10}) アルキル、側鎖のあるもしくは側鎖のない (C_2-C_{10}) アルケニル、そして (C_3-C_{10}) シクロアルキル、例えばシ

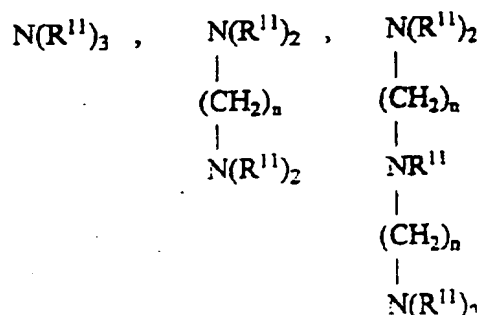
クロベンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどを示す。
 R' および R'' は、独立に水素、側鎖のあるもしくは側鎖のない ($C_1 - C_{10}$) アルキル基、側鎖のあるもしくは側鎖のない ($C_1 - C_{10}$) アルケニル基、そして ($C_1 - C_{10}$) シクロアルキル基、これらの基は上記で定義されている、を示す。
 n は 1 - 5 であり、好ましくは 3 であり、最も好ましくは $n = 1$ である。 R'' ラジカルは、好ましくはピリジン環の 3、4 および 5 の位置に結合している。 R' ラジカルに含有される炭素原子の合計が増加するにつれて、遷移金属化合物に有機溶媒および N B 官能性モノマーなどの有機媒体へより優れた溶解性を与えることは注意されるべきである。好ましくは R' ラジカルは ($C_1 - C_{10}$) アルキルグループから選択され、ここですべての R' ラジカルに関する炭素原子の合計は 15 - 72 であり、好ましくは 25 - 48 であり、より好ましくは 21 - 42 である。 R' ラジカルは、好ましくは側鎖のあるもしくは側鎖のない ($C_1 - C_{10}$) アルキルから選択され、より好ましくは ($C_1 - C_{10}$) アルキルから選択される。
 R'' は、好ましくは側鎖のあるもしくは側鎖のない ($C_1 - C_{10}$) アルキルから選択され、より好ましくは ($C_1 - C_{10}$) アルキルから選択される。

有機アンモニウムカチオンの具体例は、トリデシルアンモニウム、メチルトリカプリルアンモニウム、トリス (トリデシル) アンモニウムお

よびトリオクチルアンモニウムを含む。有機アルソニウムおよび有機ホスホニウムカチオンの具体的な例は、トリデシルアルソニウムおよびホスホニウム、メチルトリカプリルアルソニウムおよびホスホニウム、トリス (トリデシル) アルソニウムおよびホスホニウムおよびトリオクチルアルソニウムおよびホスホニウムを含む。ピリジニウムカチオンの具体例は、エイコシル - 4 - (1 - プチルベンチル) ピリジニウム、ドコシル - 4 - (13 - ペンタコシル) ピリジニウムおよびエイコシル - 4 - (1 - プチルベンチル) ピリジニウムを含む。

VIII 族遷移金属に結合し得る適切な中性配位子は、以下のものである。すなわち、オレフィン類；アセチレン類；一酸化炭素；一酸化窒素、アンモニア、イソシアニド、イソシアナート、イソチオシアナートなどの窒素化合物；ピリジン類およびピリジン誘導体 (例えば 1,10 - フェナントロリン、2,2' - ジピリジ

ル)、1,4-ジアアルキル-1,3-ジアザブタジエン、下記式で表わされるアミン類、



ここで、 R^{11} は独立に前記で定義した炭化水素基または置換炭化水基であり、 n は2-10である、尿素類；アセトニトリル、ベンゾニトリルおよびその誘導体などのニトリル類；ジエチレングリコールのジメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、フラン、ジアリルエーテル、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールの環状オリゴマーの如き環状エーテル類などの有機エーテル類；チオエーテル類；アルシン類；スチピン類；トリアリールホスフィン類（例えばトリフェニルホスフ

イン）、トリアルキルホスフィン類（例えばトリメチル、トリエチル、トリプロピル、トリペンタコシルおよびこれらのハロゲン化誘導体）、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、ビス（ジメチルホスフィノ）プロパン、ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、(S)-(+)2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチル、(R)-(-)-2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチルおよびビス（2-ジフェニルホスフィノエチル）フェニルホスフィンなどのホスフィン類；ホスフィンオキサイド類；ハロゲン化リン類；下記式で示される亜リン酸エステル類



ここで、 R^{11} は独立に前記で定義した炭化水素基または置換炭化水素基である；オキシハロゲン化リン類；亜リン酸塩類；ホスフォナイト類（phosphonites）、ホスフィナイト類（phosphinites）、ケトン類；(C₁-C₁₀)アルキルスルホ

オキサイド類、 $(C_0 - C_{10})$ アリールスルホオキサイド類、 $(C_1 - C_{10})$ アルカリールスルホオキサイド類などである。上記の中性配位子は、以下に述べる如く任意の第3成分として使用され得ることが認識されるべきである。

より具体的には、本発明のVIII族遷移金属源は下記式で示すことができる。



ここでCは既に記載したカチオンを表わす；

Mは、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウムおよび白金の群から選択されるVIII族遷移金属を表わす。好ましくはMはニッケル、コバルトまたはパラジウムである；

XおよびYは独立に前述したアニオン性配位子を表わす；

Lは前述した中性配位子を表わす；

x、yおよびlは1-15である、但しx、yおよびlのすべてが同時に

に零となることはできない；

cは0、1、2または3である；

c'はCの電荷である；

mは1-4である；

m'はVIII族遷移金属Mの酸化状態であり、式

$$\frac{(x x' + y y') - c c'}{m}$$

によって決まる。

x'はXの電荷の絶対値である；

y'はYの電荷の絶対値である；

遷移金属イオン源として適切なVIII族遷移金属化合物の例は、以下のものを含む。

ニッケルアセチルアセトナート類

ニッケルカルボキシレート類

ニッケルジメチルグリオキシム

ニッケルエチルヘキサノエート

コバルトネオデカノエート

鉄ナフテナート

パラジウムエチルヘキサノエート

$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3\text{CH}_3)_2$

ニッケル (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート

ニッケル (II) トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート

ニッケル (II) アセチルアセトナートテトラハイドレート

トランス- $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

パラジウム (II) ビス (トリフルオロアセテート)

パラジウム (II) ビス (アセチルアセトナート)

パラジウム (II) 2-エチルヘキサノエート

$\text{Pd}(\text{acetate})_2(\text{PPh}_3)_2$

パラジウム (II) ブロマイド

パラジウム (II) クロライド

パラジウム (II) アイオダイド

パラジウム (II) オキサイド

モノアセトニトリルトリス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (II) テ
トラフルオロボレート

テトラキス (アセトニトリル) パラジウム (II) テトラフルオロボレート

ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II)

ジクロロビス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (II)

ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (II)

鉄 (II) クロライド

鉄 (III) クロライド

鉄 (II) ブロマイド

鉄 (III) ブロマイド

鉄 (II) アセテート

鉄 (III) アセチルアセトナート

フェロセン

ニッケロセン

ニッケル (II) アセテート

ニッケルプロマイド

ニッケルクロライド

ジクロロヘキシルニッケルアセテート

ニッケルラクテート

ニッケルオキサイド

ニッケルテトラフルオロボレート

コバルト (II) アセテート

コバルト (II) アセチルアセトナート

コバルト (III) アセチルアセトナート

コバルト (II) ベンゾエート

コバルトクロライド

コバルトプロマイド

ジクロロヘキシルコバルトアセテート

コバルト (II) ステアレート

コバルト (II) テトラフルオロボレート

ビス (アリル) ニッケル

ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル

パラジウムアセチルアセトナート

パラジウムビス (アセトニトリル) ジクロライド

パラジウムビス (ジメチルスルホキサイド) ジクロライド

プラチニウムビス (トリエチルホスフィン) ハイドロプロマイド

ルテニウムトリス (トリフェニルホスフィン) ジクロライド

ルテニウムトリス (トリフェニルフォスフィン) ハイドライドクロライド

ルテニウムトリクロライド

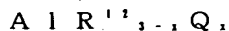
ルテニウムテトラキス（アセトニトリル）ジクロライド

ルテニウムテトラキス（ジメチルスルホキサイド）ジクロライド

ロジウムクロライド

ロジウムトリス（トリフェニルフォスフィン）トリクロライド

本発明の触媒系の有機アルミニウム成分は、下記の式で示される。



ここで、 R^1 は独立に側鎖のあるもしくは側鎖のない（ $C_1 - C_{10}$ ）アルキル、（ $C_6 - C_{10}$ ）アリール、（ $C_7 - C_{10}$ ）アラルキル、（ $C_8 - C_{10}$ ）シクロアルキルを表わし、 Q は塩素、フッ素、臭素、ヨウ素、側鎖のある（ $C_1 - C_{10}$ ）アルコキシ、側鎖のない（ $C_1 - C_{10}$ ）アルコキシ、

（ $C_6 - C_{10}$ ）アリーロキシから選択されるハライドもしくはプソイドハライドであり；そして x は0 - 2.5、好ましくは0 - 2である。

代表的な有機アルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリス-2-ノルボルニルアルミニウムなどのトリアルキルアルアルミニウム類を含む。

ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類。

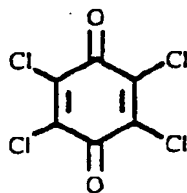
メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類。

メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類。

本発明を実際に行うに当って、VIII属遷移金属源と有機アルミニウム成分から得られる触媒系を効果的に用いることができるが、所望であれば、触媒系は任意に1種の第3成分あるいは複数の第3成分を含むことができる。

そのような第3成分の例は、下記の如くである。すなわち、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ ($\text{BF}_3 \cdot \text{etherate}$)、 TiCl_4 、 SbF_5 、トリス（パーフ

オロフェニル）ボロン、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ などのルイス酸類・ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6)、 HPF_6 水和物、トリフルオロ酢酸 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$)、 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ およびパラトルエンスルホン酸などの強プロンステッド酸類；ヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテノイックアシッド-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニル、すなわち



などのハロゲン化合物；ホスフィン類およびホスホン酸塩類などの電子供与体さらにはブタジエン、シクロオクタジエンおよびノルボナジエンのような (C_4-C_{12}) 脂肪族および (C_6-C_{12}) 脂環族ジオレフィンから選択される電子供与体である。

強いプロンステッド酸の酸性度は、ハメットの酸度関係 H_a を決定することにより測定することができる。ハメットの酸度関数の定義は、Advanced Inorganic Chemistry by F. A. Cotton and G. Wilkinson, Wiley-Interscience, 1988, p. 107 にある。

上述したように、中性配位子は、任意の第3成分、電子供与化合物として用い

られる。

1つの態様において、多成分触媒系は、触媒成分、すなわちVIII族遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物および第3成分（使用するのであれば）を炭化水素溶媒またはハロゲン炭化水素溶媒中で混合し、次に少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマーを含む反応溶媒中に、この予め混合された触媒系を混合することを含むプロセスによって調製し得る。別法として、（任意の第3成分は用いられるものと仮定する）、

触媒系成分のいずれか2成分を炭化水素媒体またはハロゲン化炭化水素溶媒中で前もって混合して、次に反応媒体に導入することもできる。残りの触媒成分は、予め混合された成分を添加する前もしくは後に、反応媒体に添加される。

別の態様においては、触媒系は反応媒体中においてすべての触媒成分と一緒に混合することによって、そのまま調製することができる。添加の順序は重要でない。

本発明の反応は、触媒系を阻害することがなく、モノマーに対する溶媒である有機溶媒中で行われる。有機溶媒の例は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびデカンなどの脂肪族（非極性）炭化水素；シクロペンタンおよびシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素；メチレンクロライド、エチルクロライド、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼンおよびp-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化（極性の）炭化水素である。

反応溶媒は、触媒の選択および重合をスラリプロセスでもしくは溶液プロセスで行うことが望まれるかを含んで数多くの要因に基づいて選択される。本発明において、記載されたほとんどの触媒に関しては、好ましい溶媒はメチルクロライドおよび1,2-ジクロロエタンのような塩素化炭化水素類であり、単純な炭化水素はノルボルネンモノマーの転化率が低くなるのであまり好まれない。驚くべ

きことに、発明者らは、ある触媒系、VIII族金属化合物およびアルキルアルミニウムハライド、具体的にはモノアルキルアルミニウムジハライド（例えばエチルアルミニウムジクロライド）に基づく最も注目すべき触媒は、また、ヘプタンおよびシクロヘキサンなどの単純な炭化水素類中で重合しても優れた結果（および高モノマー転化率）を与えることを発見した。

本願で記載したポリノルボルネンの溶解性は、使用した触媒に著しく依存する。例えばニッケルに基づいた触媒は、単純な炭化水素類に可溶なポリマーを与え、一方パラジウムに基づいた触媒は、典型的に、実質的に不溶な（熱オージクロロベンゼンのみに可溶な）ポリマーを与える。ノルボルネンに基づくすべてのポリマーは、室温において、1,2-ジクロロエタンあるいはジクロロメタンに不溶であり、このことはこれらの溶媒を触媒のタイプの選択にかかわらず、スラリー重合プロセスの理想的な希釈剤とする。オージクロロベンゼンまたはシクロヘキサン、ヘプタンあるいはトリエンなどの炭化水素類は、適切なニッケルに基づいた触媒と組み合わせれば、ノルボルネンを溶液重合（すなわち、ポリマーが溶液として生成する重合）することになる。

全モノマー対単一および多成分触媒のVIII族遷移金属のモル比は、1,000 : 1 - 100,000 : 1、好ましくは1,000 : 1 - 20,000 : 1、そして最も好ましくは3,000 : 1 - 10,000 : 1であることができる。

多成分触媒系において、アルミニウム金属対VIII族遷移金属のモル比は100 : 1以下、好ましくは30 : 1以下、最も好ましくは20 : 1以下の範囲である。

任意成分である第3成分は、VIII族遷移金属に対してモル比で0.25 : 1 - 20 : 1の範囲で用いられる。酸類が第3成分として用いられる場合は、酸対VIII族遷移金属の範囲は4 : 1以下、好ましくは2 : 1以下である。

本発明の重合反応が行われる温度は、典型的には-100℃ - 120℃、好ましくは-40℃ - 90℃の範囲である。

本発明では、最適の温度は数多くの変数に依存するが、第一義的には、触媒の選択および反応希釈剤の選択である。このように、いかなる与えられた重合に対

して、最適の温度は、これらの変数を考慮に入れて実験的に決め得るであろう。
このような最適化プロセスを例証するために、我々は（ニッケルエチルヘキサノエートとヘキサフルオロアンチモン酸

とを反応させ、引き続きボロントリフルオライドエテレートおよびトリエチルアルミニウムを反応させて調製された多成分触媒を用いる場合）、触媒活性がジクロロメタンおよび1,2-ジクロロエタンいずれにおいても広い温度範囲で著しく高いとしても、自由攪拌スラリーを望むのであれば最適温度が存在することを発見した。ジクロロメタンの場合、最適温度は10℃から20℃の範囲であり、一方、1,2-ジクロロエタンの場合は、最適温度は30℃から40℃の範囲である。この最適温度を下まわる温度での攪拌は、なお分子量の制御を伴った極めて高いモノマー転化率ではあるが、軟泥状あるいは塊状となり、これは工業的な設備で行うことにはほとんどの場合望ましいことではない。

最適温度を越えて操作する場合、なお分子量の制御を伴った極めて高いモノマー転化率ではあるが、粒子の凝集あるいは熔融した塊にすらなる結果となる。連続プロセスで行う場合、この温度枠内で行うことが望ましい。バッチプロセスで行う場合は、重合をこの温度未満で開始し、発熱させつつ、プロセス温度を上昇させて最適範囲とすることが好ましい。

他の溶媒および触媒も、測定されている重合効率（例えば転化率、速度など）およびパラメーター（スラリー攪拌の容易さ、溶液粘度、熱除去）に対する基準に依存して、それぞれ好ましい温度範囲を有している。

本発明の単一また多成分触媒系を用いて行われる重合反応の爆発的な進行を制御するために、モノマーと触媒との適切なモル比が選択され、反応器は反応を遅くするために冷却することができ、そして反応は高沸点溶媒中で行うことができる。

ここで、高沸点溶媒とは、沸点が重合温度を越えるものを言う。圧力反応容器を用いて重合反応を行うものであれば、上述したことは考慮に入れなくてもよい。

本発明の多成分触媒系の一つの態様において、典型的な触媒系は、VIII族遷移

金属塩、例えばニッケルエチルヘキサノエート、有機アルミニウム化合物、例えばトリエチルアルミニウムおよび任意第3成分の混合

物、例えば $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ およびヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6) を、 $\text{Al} / \text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート} / \text{Ni} / \text{酸}$ のモル比が $10 / 9 / 1 / 0.5 - 2$ と好ましいモル比で含んでなる。反応の進行は以下のように記述される。

ニッケルエチルヘキサノエート + HSbF_6 + $9 \text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ + 10 トリエチルアルミニウム → 活性触媒

本発明の多成分触媒系の他の態様においては、任意第3成分は各種のハロゲン化活性剤より選択されたハロゲン化化合物である。典型的な触媒系はVIII族遷移金属塩、有機アルミニウムおよび第3成分としてのハロゲン化化合物を含んでなり、反応の進行は以下のとおりである。

ニッケルカルボキシレート + トリエチルアルミニウム + クロラニル → 活性触媒

本発明の多成分触媒系のさらに別の態様では、第3成分が存在しない。触媒系はVIII族金属塩およびモノアルキルアルミニウムジハライドを含んでなり、反応の進行が下記に示されるように、炭化水素溶媒あるいはハロゲン化炭化水素溶媒中で進む。

ニッケルエチルヘキサノエート + エチルアルミニウムジクロライド + 炭化水素溶媒 (ヘプタン、シクロヘキサン) → 活性触媒

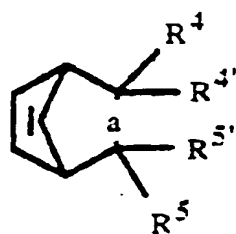
ノルボルネン官能性、すなわちNB官能性とは、モノマーがその構成中に少なくとも1個のノルボルネン官能性基、その中にはノルボナジエンも含まれる、を含有することによって特徴付けられることを意味する。上記ノルボルネン官能性基は、下記式によって示され、置換されていてもよいし非置換であってもよい。



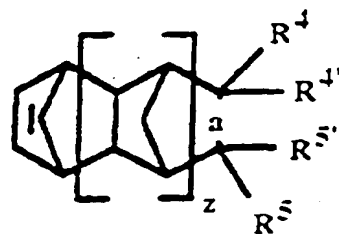
VI

ここで“a”は単結合または二重結合を示す。

代表的なモノマーは、下記式VIIおよびVIIIで示される。



VII



VIII

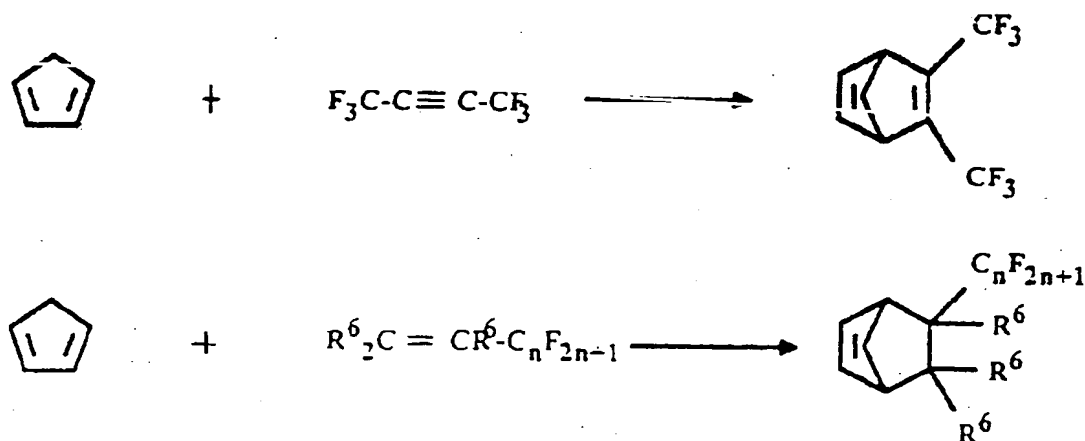
ここで、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ は独立に水素、ハロゲン、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) アルキル、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_1 - C_{10}$) ハロゲン化アルキル、置換および非置換 ($C_3 - C_{12}$) シクロアルキル、($C_1 - C_6$) アルキルデニル、($C_2 - C_{10}$) アリール、($C_1 - C_{10}$) ハロゲン化アリール、($C_1 - C_{15}$) アラルキル、($C_1 - C_{15}$) ハロゲン化アラルキル、($C_3 - C_{10}$) アルキニル、側鎖を有するおよび側鎖を有さない ($C_3 - C_{10}$) アルケニルを表わす、但しアルケニルラジカルは、末端二重結合を含有せず、すなわち該ラジカル中の二重結合は、内部オレフィン性結合もしくはビニルである； R^4 および R^5 は、これらが結合している2個の環炭素原子と共に、飽和および不飽和の4-12個の炭素原子を含有する環状基または6-17個の炭素原子を含有する芳香環を表わすことができる；“a”は単結合または二重結合を表わす。 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ がアルキリデンラジカルを表わすときはアルキリデンラジカルが結合している炭素原子は、他に置換基を有せず、そして“a”が二重結合のときは、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 および $R^{5'}$ はアルキルテニルにはなり得ないことに注意すべきである。

ノルボルネン官能性モノマーの例は以下のものを含む。すなわち、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-エチリデニル-2-ノルボルネン、ビニルノルボル

ネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、テトラシクロドデカジエン、ジメチルテトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデニルテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセン、シクロペンタジエンのトリマー類（例

えば対称または非対称トリマー) およびハロゲン化ノルボナジエンおよび R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が独立に水素、ハロゲン (例えば Cl、F、I、Br) および式 $C_n F_{2n+1}$ の完全にハロゲン化されたアルキル基、ここで n は 1 - 20 の炭素原子数であり、を表わすノルボルネン官能性モノマーである。代表的な置換基は、トリフルオロメチル - CF_3 、 $-C_{10}F_{21}$ および $-C_{20}F_{41}$ である。

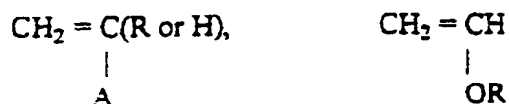
ハロゲン化ノルボルネン官能性モノマーは、下記の反応概略図に示されるように、シクロペンタジエンと適切なハロゲン化ジエノフィルとのディールスアルダー反応によって合成され得る。



ここで、 R^4 は独立に水素または F を表わし、 n は 1 - 20 である。

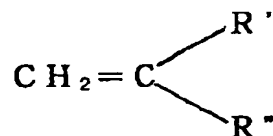
連鎖移動剤、すなわち CTA は非スチレン系で、非ビニルエーテルの末端炭素 - 炭素二重結合を有する化合物から選択される。ここで、該炭素 - 炭素二重結合の該炭素原子の少なくとも 1 つには、そこに結合した 2 個の水素原子を有し、かつ該連鎖移動剤として共役ジエン類を排除す

る。非スチレン系で、非ビニルエーテルとは、下記の構造を有する化合物は、本発明の連鎖移動剤から排除されることを意味する。

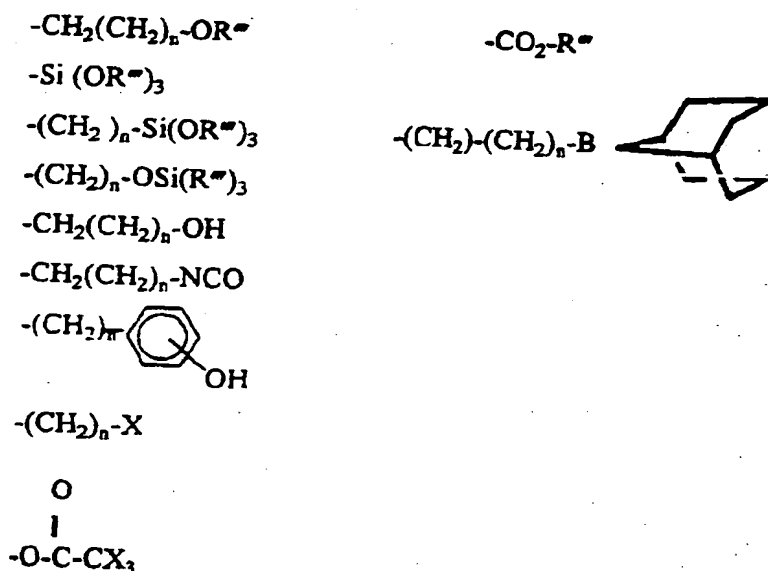


ここで、A は芳香族置換基であり、そして R は炭化水素基である。

本発明の好ましい CTA 化合物は、下記の式で表わされる。



ここで、 R' および R'' は独立に水素、側鎖のあるもしくは側鎖のない ($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) アルキル、側鎖のあるもしくは側鎖のない ($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) アルケニル、ハロゲンまたは下記の基



ここで、 R''' は側鎖を有するまたは有さない ($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) アルキル、好ましくはメチルまたはエチル、側鎖を有するまたは有さない ($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) アルケニル、置換または置換されていないアリールであり、ここで

該置換基は、存在するのであれば、側鎖を有するまたは有さない ($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) アルキルまたはハロゲン化アルキルおよびハロゲンから選択される、 X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり、 n は 0 - 20、好ましくは 1 - 5 である。

上記の連鎖移動剤のうち、2 - 10 個の炭素原子を有する α -オレフィン類が好ましく、例えばエチレン、プロピレン、4-メチルペンテン、1-デセン、1,7-オクタジエンおよび1,6-オクタジエンまたはイソブチレンである。

最適のオレフィン性連鎖移動剤の選択は、触媒の種類の選択、プロセス条件 (

温度、溶媒、その他)、アルキルアルミニウム共触媒の存在あるいは不存在、生成するポリマー、オリゴマーまたはマクロモノマー中の望まれるオレフィン性末端基の性質などの多くの要因に依存する。与えられた分子量に要求されるオレフィン性連鎖移動剤の水準は、上記のすべての変数のみならず、選択されたオレフィン性連鎖移動剤の種類にも依存する。与えられた結果のための最適条件は、上記のすべての要因を考慮することによって当業者によって実験的に決められるべきであるが、適宜便利に用いることができる多くの一般的な指針がある。我々の行った観察では、いかなる与えられた連鎖移動剤の効果は、触媒に用いられるVI族金属の選択に著しく依存する。注目すべきことには、ニッケル触媒は他の金属よりもより敏感であることである(すなわち、与えられた水準のオレフィンは、例えばパラジウム触媒に適用したときよりニッケル触媒に適用したときの方が分子量の低下はより大きい)。さらに、我々は、一般的に α -オレフィン類(例えばエチレン、プロピレン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン)は最も効果的な連鎖移動剤であり、1の位置で2個置換されたオレフィン類(例えばイソブチレン)は効果が少ないということを知った。換言すれば、他の条件がすべて同一であれば、与えられた分子量を達成するために必要なイソブチレンの濃度はエチレンが用いられた場合より、はるかに高いであろう。スチレン性オレフィン類、共役オレフィン類およびビニルエーテル類は、ここ

で記載した触媒と重合する傾向のために、連鎖移動剤としては効果的ではない。

C T Aは、N B官能性モノマー全体のモル数に対して、約0.1モル%から50モル%を超えて用いられる。上述したように、触媒の種類およびその敏感さ、C T Aの効率および所望の末端基に依存して、C T Aの濃度は50モル%(存在する全体のN B官能性モノマーに基づいて)を越えることができ、例えば60-80モル%であることができる。オリゴマーおよびマクロモノマーへの応用の場合のように、本発明の低分子量の態様を得るためには、より高いC T A濃度(例えば100モル%以上)が必要となり得る。重要かつ驚くべきことであるが、例えこのようにC T A濃度が高くても、C T Aはポリマー骨格中に共重合することではなく、むしろ各ポリマー鎖の末端基として挿入することに注意されたい。連鎖

移動の他に、本発明のプロセスは、 α -オレフィン性の末端基がポリマー鎖の末端に位置する方法を与える。

単一および多成分触媒系のポリノルボルネン物質は、その溶解性によって分類することができる。一般的に、ニッケル触媒による物質は、例えば分子量が500,000を越えても、室温下、シクロヘキサンなどの炭化水素にすぐに溶解する。パラジウム触媒による物質は溶解性が著しく低い。一般的に、この物質はいかなる重要な溶解性が注目される前に、*o*-シクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンなどの塩素化芳香族溶媒中で加熱されねばならない。溶解性の差異は、2種のポリマー間のマイクロ構造の違いのすべての可能性が原因している。

炭素-13 NMR スペクトルにより、本発明の付加ポリマーのマイクロ構造を解析することができる。図4から図7の¹³NMR スペクトルは、重水素化トリクルベンゼン/ベンゼン混合溶媒中、263°Kで測定されたものである。図4には、単一成分触媒系、[(crotyl)Ni(COD)]PF₆を用いて合成されたノルボルネン付加ポリマーのサンプルのスペクトルが示されている。図5では、パラジウムを用いた同様の触媒[(crotyl)Pd(COD)]PF₆を用いて製造された付

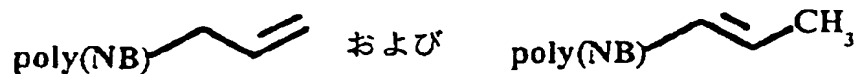
加ポリマーのスペクトルが示されている。2つのスペクトルは全く異なっており、この場合、ポリマーマイクロ構造は重合に用いた遷移金属の性質に依存していることを示していることに注意せよ。この傾向は、多成分触媒系に関しても明らかである。例えば図6には、Ni(II) 2-エチルヘキサノエート、トリエチルアルミニウム、ヘキサクロロアセトン触媒系を用いて製造した付加ポリノルボルネンの代表的なスペクトルが示されている。図7には、Pd(II) 2-エチルヘキサノエート、トリエチルアルミニウム、ヘキサクロロアセトン触媒を用いて製造された付加ポリノルボルネンのスペクトルが示されている。再び、ニッケル触媒によるポリマーは、パラジウム触媒による物質と全く異なる。我々は、配位子もまたポリマーのマイクロ構造に影響することを見い出した。例えばPdCl₂(PPh₃)₂、トリエチルアルミニウム、ヘキサクロロアセトン触媒系が、上述したニッケルおよびパラジウム 2-エチルヘキサノエート系のいずれからのものと

も異なる ^{13}C -NMRスペクトルを示した。

ニッケル触媒によるポリノルボルネンの ^{13}C -NMRスペクトルとパラジウム触媒によるポリノルボルネンの ^{13}C -NMRスペクトルとを比較することにより、我々は、ニッケル触媒がポリノルボルネンに45-55 ppmのCH領域に、図5および6に示されるように約47.5-48 ppmに大きな強いピークを伴って、明確な共鳴を与えることを見出した。対照的に、パラジウム触媒によるポリノルボルネンの ^{13}C -NMR（図5および7）は、48 ppmの位置に大きな強い共鳴ピークはない。

図8には、ニッケル触媒によりCTA（すなわち、エチレン）の存在下で合成されたポリノルボルネンの ^1H - ^{13}C （プロトン-炭素）NMR相関スペクトル（重水素化テトラクロロエタン中、323°Kで測定）が示されている。45-55 ppmの領域は、ノルボルネンの非橋頭CH基の共鳴に対応する。この領域は、45-50 ppmにおいては（約47.5 ppmが中心位置となって）狭い多重線を示し、50-55 ppm

mにおいては広い多重線を示す。これらの多重線は、1.6-2 ppmおよび1.2-1.6 ppmに各々対応するプロトン-NMR共鳴を示す。橋頭CH基は、38-42 ppmに ^{13}C -NMR共鳴を示し、これは1.75-2.5 ppmでのプロトン-NMR共鳴に対応する。加えて、異なった2種のビニル末端基が ^1H - ^{13}C -NMR相関スペクトル中に認められる。一方は、 ^{13}C -NMRスペクトルの142.4 ppmにCH共鳴を有し、そして5.90 ppmにプロトン共鳴を有する。他方は、 ^{13}C の141.8 ppmにCH共鳴を有し、かつ5.73 ppmにプロトン共鳴を有する。プロピレンがCTAとして用いられる場合、 ^{13}C および ^1H -NMRで観測されている末端基は下記の構造に対応する。



シスおよびトランス

^{13}C および ^1H -NMRで観測されるより長いCTAの末端基に関しては、こ

口構造の差を調べる道具として使用し得ることは明らかである。

以下に示される実施例においては、各種の触媒が合成され、NBおよび置換NBモノマーのホモポリマーおよびそのコポリマー合成の実施例に用いられている。

予め形成した単一成分触媒の実施例

触媒A：[(η^3 -クロチル) (シクロオクター-1,5-ジエン) ニッケル] ヘキサフルオロホスフェート

ビス (シクロオクター-1,5-ジエン) ニッケル (2.75 g, 10ミリモル) を含有するフラスクに対し、トルエン (24 ml) 中のクロチルブロマイド (1.35 g, 10ミリモル) およびブタジエン (2.5 g) の溶液を添加した。(クロチル) ニッケルブロマイド二量体の深紅溶液が得られた。周囲温度で2時間後溶媒を減圧下で除去した。得られた粉末に対しテトラヒドロフラン (THF) (32 ml) 中の1,5-シクロオクタジエン (3.6 ml) の溶液を添加した。0℃に冷却後タリウムヘキサフルオロホスフェート (3.5 g, 10ミリモル) を添加しそして得られた混合物を周囲温度 (21℃) まで加温しそして1時間攪拌した。

溶媒を減圧下で除去しそしてジクロロメタン (24 ml) を添加した。不溶性タリウムブロマイドを濾過 (窒素下) によって除去しジクロロメタン中の溶液としてコンプレックス触媒生成物を得た。この溶液の体積を減じそしてジエチルエーテルを添加した。この触媒をジエチルエーテルで完璧に洗浄し、次いで減圧下で乾燥し、1.3 gのオレンジ色結晶として触媒を得た。この触媒は、以後”触媒A”として同定され、[(η^3 -クロチル) (シクロオクター-1,5-ジエン) ニッケル] ヘキサフルオロホスフェートと云われる。

触媒B：テトラキス (アセトニトリル) パラジウム (II) テトラフルボレート、アルドリッチケミカル社から購入したものをそのまま用いた。

触媒C：[(η^3 -クロチル) (シクロオクター-1,5-ジエン) ニッケル] テトラキス (3,5-ビス (トリフルオロメチル) -フェニル) ボレート
ジエチルエーテル (150 ml) 中の3,5-ビス (トリフルオロメチル) ブ

ロモベンゼン (50 g、170 ミリモル) をマグネシウム粉末 (5.1 g、210 ミリモル) に徐々に (約2時間に亘って) 添加し、次

いで約3時間還流して暗灰色スラリーを得た。ナトリウムテトラフルオロボレート (3.4 g、30 ミリモル) を添加しそして得られたスラリーを24時間還流した。還流したスラリーを炭酸ナトリウムの水溶液 (11中75 g) に添加し、20分間攪拌し、次いで濾過した。水相を分離しそしてジエチルエーテル (200 ml 整数) で4回抽出した。エーテル層を一緒にしそして硫酸ナトリウム上で乾燥しそして脱色用炭で処理した。溶媒を高真空下で除去してコハク色の軟泥を得た。塩化メチレンを固体が完全に溼潤するまで添加し、次いでクロロホルムを添加しそして得られた固体を濾別し乾燥した。回収したナトリウムテトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート (18 g) の実質的に定量的収率は薄茶色の結晶性固体の形態にあった。

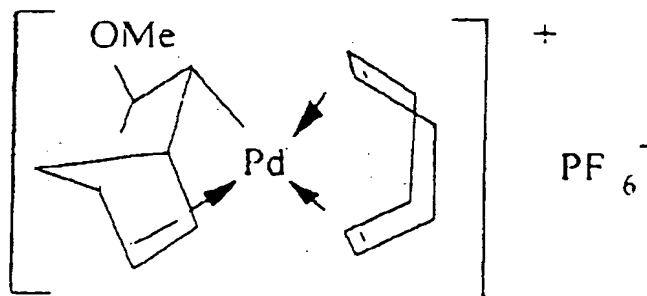
THF (16 ml) 中のCOD (1.3 ml) をクロチルニッケルブロマイド二量体に添加した。この混合物を0℃に冷却しそして上記したナトリウムテトラキス [ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート (3.1 g、3.5 ミリモル) を添加した。この混合物を室温まで加温しそして1時間攪拌して明澄な黒褐色溶液を得た。溶媒を減圧下で除去しそして塩化メチレンを添加して僅かに濁った溶液を得た。この溶液を濾過し明澄なコハク色溶液を得た。溶媒を減圧下で除去し、ヘキサンで3度洗浄し、濾過しそして減圧下で乾燥して生成物 [(η^3 -クロチル) - (シクロオクター-1,5-ジエン) ニッケル] テトラキス (3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボレート (3.42 g) を淡黄色粉末として得た。

触媒D: [6-メトキシノルボルネン-2-イル-5-パラジウム (シクロオクタジエン)] ヘキサフルオロホスフェート

(ノルボルナジエン) パラジウムジクロライド (1.0 g、3.7 ミリモル) およびメタノール (20 ml) を含有するフラスコに対しメタノール (20 ml) 中のカリウムメトキサイド (0.256 g、3.65 ミリモル) の溶液を添加した。この添加は-78℃でなされた。この温度で1時間後、混合物を周囲温度まで

加温せしめそして濾過しそして乾燥

して薄い緑褐色固体（メトキシノルボルネニルパラジウムクロライド二量体）を得た。この物質の一部（0.5 g、1.65ミリモル）を、THF（50 ml）とCOD（2 ml）を含む攪拌されたフラスコ中に添加した。次いでテトラヒドロフラン（17 ml）中のタリウムヘキサフルオロホスフェート（0.75 g、1.65 ml）の溶液を0℃で添加した。室温まで加温した後溶媒を除去し次いで1,2-ジクロロエタン（60 ml）を添加して黄色溶液および淡着色沈澱（タリウムクロライド）を得た。この溶液を濾過しそして溶媒を高真空下で除去して、以後触媒Dとして同定されそして〔メトキシノルボルネニルパラジウム（シクロオクタジエン）〕ヘキサフルオロホスフェート（下記構造）と云われる生成物を緑色固体として得た。



触媒E：〔（ η^3 -クロチル）（シクロオクタ-1,5-ジエン）パラジウム〕ヘキサフルオロホスフェート

500 mlのエrlenmeyerフラスコに対して塩化ナトリウム（295 g、50.4ミリモル）、パラジウムジクロライド（4.44 g、25.3ミリモル）、メタノール（150 ml）および水（2.25 g、125ミリモル）を添加した。得られたサスペンションを周囲温度で1時間攪拌して黒褐色溶液を得た。この溶液にクロチルブロマイド（7.6 ml、74ミリモル）を添加した。

この容器を次いで二酸化炭素で30分間（1分間当り40 mlの速度で）バージした。数分後この溶液を水（1 l）中に注入し、コハク色の褐色に着色した固体を得た。この混合物をクロロホルムで3回（全容積

500 ml) 抽出した。得られた溶液からクロロホルムを除去するとプロトン NMR 法によって (η^1 -クロチル) パラジウムハライド二量体として特徴づけられる黄緑色固体を得た。収率は実質的に定量的であった。この黄緑色固体をテトラヒドロフラン (100 ml) に溶解しそして 1,5-シクロオクタジエン (8.7 ml) を添加した。その後、タリウムヘキサフルオロホスフェート (8.8 g、25.3 ミリモル) を THF 中に溶解しそして両溶液を 0℃ まで冷却した。このタリウムヘキサフルオロホスフェート溶液をパラジウム化合物の溶液にゆっくりと添加した。瞬時に消える白色沈澱が観察された。その量はタリウム溶液の添加が増えるほど増加した。

添加が完了した後氷浴が取り除かれそしてサスペンションが、攪拌しながら周囲温度まで放置されて加温された。THF を減圧下で除去しそしてジクロロメタン (100 ml) を添加した。この混合物を濾過しそして溶液を約 40 ml の容積まで濃縮した。この溶液にジエチルエーテル (100 ml) を加えたところ薄黄・白色結晶を高収率で生成した。この結晶は、以後触媒 E として同定され、そして [(η^1 -クロチル) (シクロオクタ-1,5-ジエン) -パラジウム] ヘキサフルオロホスフェートと云われる。この物質は NMR スペクトル法によって特徴づけされた。

MAO 共触媒を持つ 2 成分触媒の実施例

触媒 F: ニッケルエチルヘキサノエート: 第 1 成分、および MAO 第 2 成分

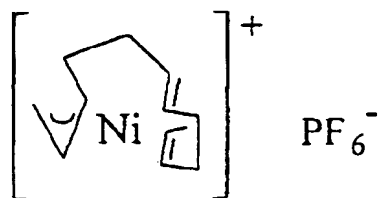
ニッケル (II) エチルヘキサノエート、以後触媒 F として同定される、が石油スピリット中の溶液として得られそして共触媒としての MAO と一緒に (OMG 社から) 入手したままのものとして、使用された。

追加実施例: 予め形成された単一成分触媒

触媒 G: η^1 , η^1 , η^1 -ドデカ-2 (E), 6 (E), 10 (Z)-トリエン-1

-イルニッケルヘキサフルオロホスフェート

その構造を下記に示したこの触媒の合成は、R. Taube 等、Makromol. Chem., Makromol. Symp., 66, (1993) 245-260 および Taube 等中に引用された引例中に記載されている。



触媒 H : テトラキス (オクタノニトリル) パラジウム (II) テトラフルオロボレート

ヘプチルシアニド (オクタノニトリル) (40 ml) をテトラキス (アセトニトリル) パラジウム (II) テトラフルオロボレート (1.5 g) に添加しそして得られたスラリーを4時間攪拌し、その時間後固体が溶解して赤色溶液が得られた。ヘキサン (60 ml) を添加し次いでフラスコを水蒸気で加熱したままで、ヘキサンと過剰のニトリルとを高減圧下で除去し、[テトラキス (オクタノニトリル) パラジウム (II) テトラフルオロボレート] として同定された赤色の粘性油として触媒生成物 (ヘキサンで3度洗浄しそして再乾燥した) を得た。

触媒 I : トルエン中の [(η³-シクロオクテニル) (シクロオクタ-1,5-ジエン) ニッケル] テトラキス (3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボレート

ビス (シクロオクタジエン) ニッケル (0.011 g, 0.04 ミリモル) と N,N-ジメチルアニリニウム-3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボレート (0.046 g, 0.047 ミリモル) の混合物にトルエン (2 ml) を添加した。これはそのまま用いられた触媒のオレンジ溶液を生成した。

触媒 J : {CH₃Ni(C₂H₅)₂}⁺Li⁺{(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂}⁻, 陰イオン性触媒

この化合物は、Klaus Jonas等、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15, 621-2 (1976) によって教示される方法に従って製造された。

触媒 K : ビス (η³-アリルニッケルトリフルオロアセテート)

この化合物はF. Dawans等、J. Organometal. Chem., 21, 259-61 (1970) によって教示される方法に従って製造された。

触媒 L : 担体上の η³, η³, η³-ドデカ-2 (E), 6 (E), 10 (Z) -トリ

エン-1-イルニッケル、活性担体を形成する

この触媒の合成は、R. Taube等、Makromol. Chem., 194, (993)1273-88およびその中の引用例によって記載されている。この活性担体、 AlF_3 は BF_3 -エーテラートをトリエチルアルミニウムと反応させることによって製造されそして生成物は白色固体として単離される。

この担体はトルエン中周囲温度で24時間 $[H_i(C_{10}H_7)]O_2SCF_3$ と反応せしめられた。このニッケル化合物のスラリー/溶液は本来色は黄色であったが、反応が進行するにつれて無色となり、濾過および乾燥により黄褐色固体としての担持触媒を与えた。この触媒(L)は窒素下黄褐色粉末として貯蔵された。

触媒M：活性担体上の η^5 -クロチル(シクロオクタ-1,5-ジエン)ニッケル

触媒A(5mg)と1,2-ジクロロエタン(20ml)中に溶解しそして実質的にシリカ担体上のアルキルアルミノキサン(MAO)からなる活性担体(200mg)(Witcoから得たものをそのまま使用した)に添加した。この活性担体は7.4重量%のアルミニウムを含有していた。得られた混合物を周囲温度で5分間攪拌し次いで単離することなく担持触媒として使用した。

触媒N：マンガンLin-Al1

この物質、マンガンLin-Al1(長鎖マンガンカルボキシレート塩)はOMG社からの石油スピリット中の溶液(6重量%のMnを含む)として得られそして共触媒としてのMAOと一緒に入手したままのものとして使用された。

触媒O：モリブデンHex-Chem

この物質、モリブデンHex-Chem(長鎖モリブデンコバルト塩)はOMG社からの石油スピリット中の溶液(Moを15重量%含む)として得られそして共触媒としてのMAOと一緒に入手したままのものとして使用された。

実施例1：ドデシルノルボルネン共単量体と連鎖移動剤"CTA"としてのデセ

ン-1とを用いた触媒A

機械的攪拌機を備えた3l広口ガラスフラスコに対して、下記物質を記載順に添加した：ノルボルネン(163g、1.73モル)、1,2-ジクロロエタン

(2 , 9 5 0 g 、 2 3 4 1 m l) 、 5 - デシルノルボルネン (7 1 . 7 g 、 0 . 3 1 モル) 、 1 - デセン (3 . 5 7 g 、 4 . 8 m l 、 0 . 0 2 5 5 モル) および次いでジクロロメタン (2 m l) 中に溶解した触媒 A (0 . 1 8 7 g 、 0 . 5 1 ミリモル) 。 攪拌された溶液に触媒を添加した後直ちにポリマーが生成を開始しそして反応が 4 4 °C まで発熱した。この混合物を、メタノールを添加して触媒を破壊する前に、全部で 6 0 分間攪拌した。ポリマーケーキを攪拌しているメタノール中に添加し、白色粉末として生成物を得た。これは濾別され、メタノール次いでエタノールで洗浄されたものである。このポリマーは次いで乾燥され、シクロヘキサン (4 l) 中に溶解され次いでアセトンに添加されて沈殿した。得られたポリマーを濾別し、アセトンで洗浄しそして 1 5 0 °C で 1 6 時間減圧下で乾燥した。得られたポリマーは 1 8 8 g (単離収率 8 0 %) の重さであり、282 °C の T_g を示しそして GPC 法によって求めた分子量 (ポリスチレン標準に対して) は 1 6 7 , 0 0 0 (M_w) であった (M_n は 7 9 , 4 0 0 であった) 。

分子量の減少の他に、1 - デセンはポリマーをオレフィン基で停止せしめていることがプロトン NMR スペクトル法で観察された。共鳴は過重水素化 O - ジクロロベンゼン中の溶液を用いて 1 1 0 °C でテトラメチルシランに対し 5 . 3 5 p p m で観測された。5 . 3 5 p p m は 1 , 2 - ジ

置換二重結合の 2 個の重畳プロトンに相当する。

実施例 2 : デシルノルボルネン共単量体を用いるが α - オレフィンも他の C T A も用いない触媒 A

この実施例において、分子量を制御するためにはオレフィンを用いなかった。機械的攪拌機を備えた 3 l の広口ガラスフラスコに対して、次の物質を記載順に添加した : ノルボルネン (1 2 3 g 、 1 . 3 モル) 、 1 , 2 - ジクロロエタン (2 , 5 0 0 g 、 2 0 0 6 m l) 、 5 - デシルノルボルネン (5 3 . 1 g 、 0 . 2 3 m l) および次いでジクロロメタン (2 m l) に溶解した触媒 A (0 . 1 1 9 g 、 0 . 3 2 5 ミリモル) 。 攪拌された溶液に触媒を添加した後直ちに、ポリマーが生成を開始しそして反応は発熱した。この混合物を、メタノールを添加して触媒を破壊する前に、全部で 6 0 分間攪拌した。ポリマーケーキは攪拌しているメ

タノール中に添加され白色粉末として生成物を与えた。これは濾別され、メタノールで洗浄され次いで減圧下60℃で16時間次いで180℃で数時間乾燥されたものである。得られたポリマーはGPC法で求められた分子量が1,460,000 (Mw) を示した (Mnは366,000であった)。このポリマーはNMRスペクトルのオレフィン領域に共鳴を示さなかった。

実施例3：NBを用いしかしMw制御および共単量体を用いない触媒A

機械的攪拌機を備えた3 l 広口ガラスフラスコに対して、下記物質を記載順に添加した：ノルボルネン (230 g、2.4 モル)、1,2-ジクロロエタン (2,950 g、2341 ml) および次いでジクロロメタン (2 ml) 中に溶解した触媒A (0.44 g、1.2 ミリモル)。攪拌された溶液に触媒を添加した後直ちにポリマーが生成を開始しそして白色粉末として溶液から沈澱が生じ約5秒以内に粘性のある白色“ケーキ”を与えた。反応は最高64℃まで発熱した。この混合物をメタノール (100 ml) を添加して触媒を破壊する前に、全部で60分間放置した。ポリマーケーキを攪拌しているアセトンに添加し、白色粉末として生成物を得た。これは濾別され、アセトンで次いでメタノールで洗浄さ

れたものである。このポリマーは次いで加熱 (60℃) された減圧炉中で一晚乾燥された。得られたポリ (ノルボルネン) は228.6 g (単離収率99.4%) の重さであり、370℃のTgを示しそしてGPC法によって求めた分子量は1,640,000 (Mw) であった (Mnは436,000であった)。

NBの付加ホモポリマーは370℃ (名目上) のTgを示した。370℃で空气中で酸化し易いので、熔融流動はない。特に、0.76 MPaの剪断力は分解前に流動を誘発するには不十分であった。一層高温、特にTgを50℃超える温度が融解に必要とされる熔融流動を得るために、すなわち弾性領域から最終流動領域に進行するために、必要とされる。このような熔融流動が得られるとき分解は避け得ない。NBのホモポリマーは熔融状態において加工性がないというのが結論である。

実施例4-13：デシルノルボルネン (共単量体) およびデセン-1 (CTA)

を異なる水準で用いた触媒A

次の実施例は α -オレフィンと5-アルキルノルボルネン共単量体のポリマーガラス転移温度および分子量に及ぼす効果を明らかにする。全ての重合は、50 ml のガラスバイアル中で、攪拌のため磁性攪拌棒を用いて1,2-ジクロロエタン(25 ml) 中周囲温度で行われた。成分は次の順序で添加された: ノルボルネン類、デセン-1、1,2-ジクロロエタン、触媒A(0.5 ml の1,2-ジクロロエタン中に溶解した2.2 mg、0.006 ミリモル)。実験12および13において、4.4 mg(0.012 ミリモル)の触媒Aが用いられた。実施例7において、NBが入手したままの状態で何ら精製も乾燥もなしに用いられた。反応は1時間行われ(実験13、30分間)、その後反応を停止するためにメタノールが入射され、そしてポリマーが過剰のメタノールで洗浄され乾燥された。結果は次の表1に示されている。

1-デシルNB濃度の効果から、NBをデシルNBと共重合することによって、生成される共重合体のT_gを操作できることがわかる。

20モル%の1-デシルNBを共重合した共重合体は約250℃のT

gを示す。流動はこの共重合体では0.76 MPaの剪断力で310℃で開始する。この粘度は、加工に好適な、310℃と340℃との間の温度で変えることによって、800,000と50,000の間に調節することができる。これらの温度でポリマーを加工するのに必要とされる短時間内には無視し得る量の酸化と鎖切断しか起らないので、ポリマーの性質は熔融流動後も維持される。選択された置換されたNBを共重合したこのような共重合体は、所望の温度で熔融加工するに十分なT_gに低下させることができる。

表 1

実施例 No.	ノルボルネン (g, ミリモル)	デセン-1 (g, ミリモル)	5-デシルノルボルネン (g, ミリモル)	ポリマー収率 (g)	転化率 (%)	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Tg (°C)
4	2.32, 24.6	0.035, 0.25	0.03, 0.125	2.16	92	195	80	353
5	2.31, 24.5	0.053, 0.38	0.03, 0.125	2.18	93	124	44	351
6	2.25, 23.9	0.053, 0.38	0.18, 0.75	2.19	90	125	54	356
7	1.98, 21.1	0.018, 0.125	0.88, 3.75	2.49	87	310	129	285
8	2.2, 23.3	0.07, 0.5	0.29, 1.25	2.35	94	114	44	336
9	2.08, 22.1	0.053, 0.38	0.59, 2.5	2.39	90	128	54	297
10	2.34, 24.8	0.018, 0.125	0.015, 0.063	2.26	96	331	117	375
11	1.95, 20.8	0.07, 0.5	0.88, 3.75	2.6	92	110	50	265
12	1.7, 18	0.84, 6	0, 0	1.7	100	11	6	274
13	2.3, 24.5	0, 0	0, 0	2	87	1250	335	370

上記実施例のそれぞれにおいて、得られた転化率はほぼ約90%を超え実質的に定量的であることに注目されたい。さらに、1-デセン対NBのモル比が0.33であるとき、NBのマクロモノマーが形成され、それは100%転化率で11,000のMwを持つ。

実施例14-16：触媒AとC、別の溶媒による溶液混合

これらの実施例では、触媒AとCが溶液条件下でNBを共重合させるために用いられた。各実施例は、攪拌のため磁性攪拌棒を用い、周囲温

度(22℃)(実施例14は60℃であった)で、50mlのガラス容器中で、25mlのクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、およびトルエン(下記表2中に示したとおり)中で実施された。成分は次の順番で添加された：ノルボルネン(2.29g、24.4ミリモル、入手したまま精製せずに用いられた)、選択された溶媒、触媒A(溶媒0.5mlに溶解された2.2mg、0.006ミリモル)、実験14触媒C(6.6mg、0.006ミリモル)。各反応は1時間実施され粘性のある溶液(ポリマーセメント)を生成した。その中にメタノールが追加され反応が停止された。ポリマーは次いで過剰のメタノールで洗浄されそして乾燥された。

表 2

実施例 No.	温度 (°C)	触媒	溶 媒	ポリマ- 収率(g)	転化率 (%)
14	室温	A	クロロベンゼン	2.05	89
15	室温	A	o-ジクロロベンゼン	2.2	96
16	60	C	トルエン	0.89	39

実施例 17 および 18 : Mw 調節のため α -オレフィンを用いた触媒 B

これら 2 つの実施例のうちの 1 つ (実施例 17) において、パラジウム触媒を用い、CTA を用いずに、Sen および Risse によって実施された重合は、実質的に再現された。比較のため、実施例 18 において唯一の異なる点は、実施例 17 でホモポリマーを製造した混合物に類似する混合物に 1.0 モル % の 1-デセンが添加されたことである。各重合は攪拌のための磁性攪拌棒を用いて、溶媒としてニトロメタン (10 ml) を用い周囲温度で 50 ml のガラス容器中で実施された。実施例 18 に

おける各成分は次の順番で添加された：ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル)、ニトロメタン、触媒 B (2 ml のニトロメタン中に先ず溶触された 11 mg、0.026 ミリモル)、次いでデセン-1 (1.0 ml、5.2 ミリモル)。実施例 17 において、丁度上述したと同じ方法が実施された。但し、デセン-1 は用いられなかった。各反応が 1 時間実施され、完結まで十分な余裕であった。メタノールが次いで固体反応物に注加されて反応が停止された。ポリマーを過剰のメタノールで洗浄しそして乾燥した。結果を下記表 3 に記載した。

表 3

実施例 No.	1-デセン	ポリマ- 収率(g)	転化率 (%)	Mw	Mn
17	no	2.7	54	141,000	70,200
18	yes	3.4	68	92,400	39,100

分子量の減少に加えて、1-デセンは、実施例18のポリマーを、プロトンNMR法によって観察されたオレフィングループ(TMSに対し約4.5-約6 ppmの範囲に観察されたシグナル)で、停止せしめた。

実施例19: NBの単独重合における触媒D

50 mlのガラス容器に、ノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)と1,2-ジクロロエタン(10 ml)が添加された。この溶液に、ジクロロエタン(1 ml)に溶解された触媒D(11 mg、0.026ミリモル)が添加された。添加後(周囲温度で)、溶液は濁りそして1分後溶液はポリマーの生成を示し粘稠になった。反応を24時間実施し、その後溶液は固体のポリマー栓であった。メタノールを注加して反応を停止しそしてポリマーを過剰のメタノールで洗浄しそして乾燥した。ポリ(ノル

ボルネン)の収率は4.6 g、92%収率であった。分子量は13,200(Mn)および44,500(Mw)であった。

実施例20: NBの単独重合における触媒E

100 mlのガラス容器に、ノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)と1,2-ジクロロエタン(40 ml)とを添加した。この溶液に、ジクロロエタン(3 ml)に溶解した触媒E(5.4 mg、0.013ミリモル)を添加した。添加により(周囲温度で)、溶液は濁りそして約1分後、溶液はポリマー生成を示して粘稠になった。反応を24時間実施した後、容器は固体のポリマー栓であった。反応を停止するためアセトンを注加し、ポリマーを過剰のアセトンで洗浄しそして乾燥した。ポリ(ノルボルネン)の収率は3.3 g、66%収率であった。

実施例 21 : C T A としてプロピレンを用いる触媒 F

500 ml の攪拌したステンレススチールの圧力容器に、トルエン (40 ml) 中のノルボルネン (100 g, 1.06 モル) 溶液次いでプロピレン (126 g, 3.0 モル) を添加した。この圧力容器に、トルエン (20 ml) 中に溶解した触媒 F (ニッケルエチルヘキサノエート、石油スピリット中に 0.55 g, 1.2 ミリモル)、次いでトルエン (15 ml) 中の MAO (20 ml, 44 ミリモル) を注加した。MAO の添加後、直ちに発熱 (ピーク 50℃) が起こり、ジャケットに冷却水を循環させて反応を冷却することによってそれを制御した。90 分後、反応はメタノールを注加することによって停止された。過剰のプロピレンを排気後、ポリマーは大容量のメタノールの添加によって沈澱せしめられそしてメタノールで洗浄されそして乾燥されて 25.7 g の生成物 (25% 転化率) を与えた。分子量は 3,680 (Mn) と 6,520 (Mw) であった。分子量を減少せしめると共に、700 ピレンはポリマーをプロトン NMR 法で観察されるオレフィングループ (TMS に対し約 4.8 - 約 6 ppm の範囲に観察されるシグナル) で停止せしめた。

実施例 22 : C T A なしで触媒 F

比較例

500 ml の攪拌された血清容器に、トルエン中のノルボルネン (50 g, 0.53 モル) の溶液を添加した。この溶液に、シクロヘキサン (1 ml) に溶解した触媒 F (ニッケルエチルヘキサノエート、石油スピリット中 0.12 ミリモル) 次いでメタアルミノキサン (トルエン中 10 重量% 溶液 5 ml) を注加した。90 分後、メタノールを注加して反応を停止した。ポリマーを大容量のメタノールを添加して沈澱せしめそしてメタノールで洗浄し、そして乾燥して 31.6 g の生成物 (63% 転化率) を得た。分子量は 1,030,000 (Mw) および 597,000 (Mn) であった。

実施例 23 : N B とシクロペンテンの共重合

50 ml のガラス容器にノルボルネン (5 g, 53.1 ミリモル) とシクロペンテン (5 ml) を添加した。この溶液にトルエン (1 ml) 中触媒 H (100

mg、0.128ミリモル)を添加した。反応を周囲温度で24時間攪拌せしめた後、反応を停止するためメタノールを注加し、過剰のメタノールで洗浄しそして乾燥せしめた。ポリマーの収率は4.5gであった。得られたポリマーはNMR法を用いてノルボルネン/シクロペンテン共重合体として特徴づけられまたオレフィングループで停止されていた。

実施例24: Mw改質剤としてエチレンを用いた触媒A

500mlの攪拌されたステンレススチールの圧力容器に、1,2-ジクロロエタン(20ml)中のノルボルネン(75g、0.8モル)の溶液次いでエチレン(300psi)を添加した。この圧力容器中に、1,2-ジクロロエタン(4ml)に溶解した触媒A(73mg、0.2ミリモル)が添加された。1時間後、反応はエチレンを排気しそしてエタノール(2ml)を注加することによって停止された。ポリマースラリーは、過剰のエタノールの添加、濾過、エタノールによるポリマーの洗浄、空気乾燥および80℃で20時間の真空下でのポリマーの乾燥によって後処理された。ポリマー収率は38.7g(54%)であった。分子量は2,120(Mn)および2,840(Mw)であった。分子量の減少に

加えて、エチレンはポリマーをプロトンNMRスペクトル法で観察されるオレフィン(ビニル)グループで停止せしめた。

実施例25: Mw改質剤としてデセン-1を用いるメチルNBとデシルノルボルネンの共重合における触媒A

この重合は、攪拌のため磁性攪拌棒を用い、1,2-ジクロロエタン(25ml)中、周囲温度で、50mlのガラス容器中で実施された。成分は次の順序で添加された: 5-メチルノルボルネン(2.03g、18.8ミリモル)、5-デシルノルボルネン(1.46g、6.25ミリモル)、デセン-1(0.043g、0.31ミリモル)、1,2-ジクロロエタン、触媒A(0.5mlの1,2-ジクロロエタン中に溶解された4.4mg、0.012ミリモル)。反応は1時間実施され、その後反応を停止するためメタノールが添加されそしてポリマーは過剰のメタノールで洗浄されそして乾燥された。ポリマーの収率は2.02g(58

% 転化率) でありそして分子量は 20,000 (Mn) および 71,000 (Mw) であった。

実施例 26 : NB の溶液単独重合における触媒 I

100 ml のガラス容器に、ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) とトルエン (5 ml) が添加された。この溶液に、トルエン (2 ml) 中の触媒 I の溶液が添加された。1 分以内に反応混合物が温かくなりそしてポリマー生成によって起こった高粘度により攪拌が停止した。10 分間、反応を停止しそしてポリマーをトルエン (400 ml) 中に溶解しそしてメタノールで沈澱せしめそして濾過した。ポリマーを次いでトルエンに再溶解し、メタノールで沈澱せしめ、メタノールで洗浄しそして乾燥してポリマー (3.5 g、70% 転化率) を得た。ポリマーは約 400 °C の Tg と、Mw 520,000、Mn 128,000 の分子量を持っていた。

実施例 27 : NB の単独重合における触媒 I

100 ml のガラス容器にノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) と 1,2-ジクロロエタン (50 ml) を添加した。この溶液にトルエン

(20 ml) 中の触媒 I の溶液を添加した。ポリマーが直ちに生成し始めそして溶液から沈澱した。反応フラスコの内容物を過剰のエタノールに加え、メタノールで洗浄しそして乾燥してポリマー (4.2 g、84% 転化率) を得た。このポリマーは約 384 °C の Tg を持っていた。

実施例 28 : CTA としてエチレンを用いる触媒 F

500 ml の攪拌されたステンレススチールの圧力容器にトルエン (250 ml) 中のノルボルネン (30 g、0.32 モル) の溶液次いでプロピレン (250 psi) を添加した。この圧力容器に、トルエン (5 ml) 中に溶解した触媒 F (ニッケルエチルヘキサノエート、石油スピリット中 0.046 g、0.1 ミリモル) 次いでトルエン (5 ml) 中のメタアルミノオキサン (14.8 ミリモル) を注加した。40 分後、反応をメタノールを注加して停止した。過剰のエチレンを排気した後、ポリマーを大容量のメタノールに添加することによって沈澱せしめそしてメタノールで洗浄しそして乾燥して 15.1 g の生成物を得た。生成

物はエチレン分子量調節剤に由来するビニル基で末端停止されたノルボルネンのホモポリマーであった。オレフィン（ビニル）末端基はプロトンNMR法（TMSに対し約5.0-約6ppmの範囲に観察されるシグナル）によって観察された。

実施例29-34：ドデシルもしくはヘキサデシルノルボルネン共単量体およびデセン-1の異なる水準を用いた触媒A

次の実施例は、ポリマーのガラス転移温度および分子量に及ぼす α -オレフィンおよび5-アルキルノルボルネン共単量体の効果を明らかにしている。全ての重合は、攪拌のために磁性攪拌棒を用い、1,2-ジクロロエタン（40ml）中、周囲温度で100mlのガラス容器中で実施された。成分は次の順序で添加された：ノルボルネン類、デセン-1、1,2-ジクロロエタン、触媒A（3mlの1,2-ジクロロエタン中に溶解された4.6mg）。反応は1時間実施され、その後メタノールの反応を停止するため添加され、そして過剰のメタノールで洗浄され、そして乾燥された。これらの結果を下記表4に記載した。

表4

実施例 No.	NB (g)	デセン-1 (ml)	5-アルキル-NB (タイフ、ml)	ポリマー収率 (g)	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
29	4.16	0.1	ドデシル、2.41	1.1	228	120	272
30	4.4	0.05	ドデシル、1.61	4.95	322	142	n.d.
31	4.74	0.15	ドデシル、0.5	4.8	137	63	n.d.
32	4.4	0.1	ヘキサデシル、1.93	4	179	104	286
33	4.16	0.1	ヘキサデシル、2.9	4.95	153	82	243
34	3.7	0.1	ヘキサデシル、4.85	2.7	147	87	179

ヘキサデシル置換基および所望のポリマーを生成する方法と同様の方法で、繰返し単位にC₁₀（エイコシル）置換基を持つポリマーが製造された。さらに長い

鎖が所望であれば用いられるが、20を越える炭素原子を持つ共重合体が20を持つそれを超えて、性質の実質的差を持たないので、20炭素原子よりも長い鎖を持つ共重合体を製造するための経済的動機は何もない。

実施例35-38：デセン-1の異なる水準を用いる触媒A

次の実施例は、ホモポリマーの分子量に及ぼす α -オレフィン（デセン-1）の種々の水準の影響を明らかにしている。全ての重合は、攪拌のため磁性攪拌棒を用いて1,2-ジクロロエタン（25ml）中、周囲温度で50mlのガラス容器中で実施された。成分は次の順序で添加された：ノルボルネン類、デセン-1、1,2-ジクロロエタン、触媒A（3mlの1,2-ジクロロエタン中に溶解された2.2mg）。反応は1時間実施され、その後メタノールが反応を停止するため添加され、そ

してポリマーは過剰のエタノールで洗浄され、そして乾燥された。結果は次の表5に記載されている。

表5

実施例 No.	ノルボルネン (g,ミリモル)	デセン-1 (g,ミリモル)	転化率 (%)	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$
35	2.29, 24.3	0.1, 0.7	93	80	33
36	2.32, 24.6	0.053, 0.38	97	151	56
37	2.33, 24.8	0.035, 0.25	94	205	78
38	2.34, 24.9	0.018, 0.125	99.6	354	130

実施例39：市販品として入手可能なNBを用いた触媒Aの使用

この実施例は、新規触媒によって示される失活に対する優れた抵抗の証明として示される。市販品として、入手可能なNBは、存在するかも知れない不純物を除去するための前処理を何ら施すことなく、入手したままのものとして使用された。このNBは、優れた転化率でポリマーを生成した。これは、市販品のNBに通常存在する不純物に対し、この触媒が実質的免疫を持つことを示している。

実施例 35 - 38 におけるそれと類似の方法がここで用いられた。但し、NB は入手したまま (Aldrich chemical 社から) のものとして用いられた。高い転化率は、これらの触媒の不純物に対する高い忍耐性を示している。結果は下記表 6 に記載されている。

表 6

実施例 No.	ノルボルネン (g, ミリモル)	デセ-1 (g, ミリモル)	転化率 (%)	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$
39	2.32, 24.6	0.1, 0.7	93	105	45

実施例 40 - 42 (比較例)

試験された重合は、攪拌のため磁性攪拌棒を用いて、トルエン (25 ml) 中、周囲温度で 50 ml のガラス容器中で実施された。成分は次の順番で添加された：ノルボルネン、希釈剤、触媒。分子量調節剤は用いられなかった。反応は 3 時間実施された。これらの例外を除いて、実施例 35 - 38 の方法が用いられた。3 時間の最後に、メタノールが反応を殺すため添加され、いずれの場合にもポリマーは生成しなかった。

実験 40 で触媒 J が反応溶媒としてのトルエンと一緒に用いられた。これは、アニオンニッケルコンプレックスがノルボルネンの重合に効果がないことを示している。

実験 41 では、触媒 K が用いられそして実験 42 ではビス (シクロオクタジエン) ニッケルが用いられ、いずれの場合も反応希釈剤としてジクロロメタンが用いられた。これら 2 つの実験は、中性ニッケルコンプレックスおよびさらに共有的なアニオン (トリフルオロアセテート) を持つそれらが、ノルボルネンの重合に対し効果のない触媒であることを示している。

実施例 43

この実施例は、ノルボルネンとエチリデンノルボルネン (ENB) との共重合を示している。重合は攪拌のため磁性攪拌棒を用いて 1,2-ジクロロエタン (50 ml) 中、周囲温度で 100 ml のガラス容器中で実施された。成分は次の

順番で添加された：ノルボルネン（入手したまま精製することなく用いられた、4.2 g、45ミリモル）、ENB（0.

6 g、5ミリモル）、デセン-1（0.14 g、1ミリモル）、1,2-ジクロロエタン、触媒A（5 mlの1,2-ジクロロエタン中に溶解された9.2 mg）。反応は1時間実施され、その後エタノールが反応を殺すため添加されそしてポリマーは過剰のアセトンで洗浄され、そして乾燥された。ポリマーはプロトンNMR法で特徴づけられそして7モル%のENBを含有することがわかった。

実施例 4 4

この実施例はエチリデンノルボルネン（ENB）の単独重合を明らかにしている。重合は攪拌のため磁性攪拌棒を用い、周囲温度で50 mlのガラス容器中で実施された。成分は次の順番で添加された：ENB 12 g、100ミリモル）および触媒A（1 mlの1,2-ジクロロエタン中に溶解された1.8 mg）。反応は1時間実施され、その後エタノールが反応を殺すため添加されそしてポリマーはトルエンに溶解されそしてアセトンで沈澱せしめられ、アセトンで洗浄されそして真空中で乾燥されて生成物ポリ（エチリデンノルボルネン）（8.4 g、70%収率）を白色粉末として得た。

実施例 4 5

磁性攪拌棒を備えた50 mlのガラス容器に、ノルボルネン（7.5 g、80ミリモル）、テトラシクロドデセン（3.2 g、20ミリモル）および1,2-ジクロロエタン（25 ml）を添加した。この攪拌された混合物（無色液体）に触媒A（1 mlの塩化メチレン中9 mg）を周囲温度で添加した。ポリマーは2分以内に溶液から沈澱しそして反応は60分後に停止された。得られたポリマーは、これ以上特徴づけされなかった。

実施例 4 6

磁性攪拌棒を備えた50 mlのガラス容器に、ノルボルネン（8.5 g、90ミリモル）、メチルテトラシクロドデセン（1.7 g、10ミリモル）および1,2-ジクロロエタン（25 ml）が添加された。この攪拌された混合物（無色液体）に触媒A（1 mlのジクロロエタン中18 mg）が周囲温度で添加された。

90分後、粘桐溶液が過剰のアセトンに加え

られそしてポリマーが沈澱した。ポリマーは過剰のアセトンで洗浄されそして乾燥された。それはプロトンNMR法によってノルボルネンとメチルテトラシクロドデセンとの共重合体であることが特徴づけられ、そして M_w 360,000および M_w 150,000を持つことがわかった。

実施例 47-51

これらの実施例において、分子量を調和した所望の値に制御するため、 α -オレフィン（デセン-1）の種々の水準が用いられた。

さらに、5-デシルノルボルネン共重合体の種々の水準がポリマーのガラス転移温度を制御するために用いられた。各実験において、得られるポリマーが三次元ポリマーとなるように、第3のポリマーが少量成分として用いられた。各場合に用いられた第3のモノマーは、ジシクロペンタジエンの加熱-浸漬、次いで蒸留することによって製造され得るシクロペンタジン（実際、対象および非対象構造の両方を含む種々の異性体の混合物）の三量体であった。全ての重合は、攪拌のため磁性攪拌棒を用い、1,2-ジクロロエタン（25 ml）中、周囲温度で50 mlのガラス容器中で実施された。成分は次の順番で添加された：ノルボルネン類、デセン-1、1,2-ジクロロエタン、触媒A（0.5 mlの1,2-ジクロロエタン中に溶解された2.2 mg、0.006ミリモル）。反応は1時間実施され、その後メタノールが反応を殺すため注入され、そしてポリマーが過剰のメタノールで洗浄され、そして乾燥された。

これらの実施例の各々で生成されたポリマー鎖には、ホモポリマーでもコポリマーでも、メタセシス重合におけるような開環されていることによって鎖中に結合している繰返し単位は本質的に存在しない。“繰返し単位の本質的非存在”とは、結合している開環単位のNMRスペクトル分析による証拠が存在しないことを意味している。これより、開環繰返し単位は、1モル%以下であると結論される。それ故、本発明方法を用いて製造された全ての付加重合体は、開環共単量体を1モル%以下、好ましくは100 ppm以下でしか持たないことによって特徴づけられる。

さらに、本発明の付加重合体は、モノマーの重合体への少なくとも50モル%、好ましくは80モル%、さらに好ましくは90モル%以上、そして最も好ましくは95モル%以上の転化率の収率で製造される。

表 7

実施例 No.	ノルボルネン (g. ミリモル)	ジセノ-1 (g. ミリモル)	5-ジシノノルボルネン (g. ミリモル)	CPD-三量体 (g. ミリモル)	モノマー-収率 (g.)	転化率 (%)	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Tg (°C)
47	2.2, 23.3	0.07, 0.5	0.276, 1.19	0.012, 0.06	2.22	89	106	50	337
48	2.32, 24.6	0.035, 0.25	0.03, 0.125	0.001, 0.006	2.16	92	195	80	353
49	2.31, 24.5	0.053, 0.38	0.03, 0.125	0.001, 0.006	2.18	93	124	44	351
50	2.25, 23.9	0.053, 0.38	0.17, 0.71	0.008, 0.04	2.19	90	125	54	356
51	1.98, 21.1	0.018, 0.125	0.832, 3.56	0.037, 0.19	2.49	87	310	129	285

実施例 52

磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス容器に、ノルボルネン(4g、42.5ミリモル)、ジクロロエタン(40ml)および5-ノナフルオロプロチルノルボルネン(3.3g、10.62ミリモル)が添加された。この攪拌された溶液に、触媒A(2mlのジクロロエタン中13mg、0.035ミリモル)が周囲温

度で添加された。

触媒の添加後、直ちにポリマーが溶液から沈澱し始めた。90分後、このスラリーを過剰のアセトンに加え、そしてポリマーを濾過によって集めた。ポリマーを過剰のアセトンで洗浄しそして乾燥した。このコポリマーの収率は5.4 g (74%)であった。生成物はIRとNMR法 (^1H 、 ^{13}C および ^{19}F)によってノルボルネンと5-ノナフルオロブチルノルボルネンとの共重合体であると特徴づけられそして303℃のT_gを示した。

実施例 5 3

磁性攪拌棒を備えた50 mlのガラス容器に、ノルボルネン (7.5 g、80ミリモル)、1-デセン (0.072 g、0.5ミリモル) および1,2-ジクロロエタン (20 ml) が添加された。この攪拌された溶液に、触媒L (5 mlの1,2-ジクロロエタン中15 mg) が周囲温度で添加された。1時間後、反応はエタノールの添加により停止されそしてポリマーは大過剰のアセトンに添加されて単離され、濾過され、洗浄されそして乾燥された。

実施例 5 4

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器に、ノルボルネン (15 g、160ミリモル)、1-デセン (0.144 g、1ミリモル) および1,2-ジクロロエタン (20 ml) を添加した。この攪拌された溶液に、触媒Mを周囲温度で添加した。1時間後、反応はエタノールの添加により停止されそしてポリマーは大過剰のアセトンに添加されて単離され、濾過され、洗浄されそして乾燥された。

実施例 5 5 - 6 0

次の実施例は、VIII族金属塩をメタアルミノオキサンと一緒に含有する触媒を用いてノルボルネン類を(共)重合する際、非極性溶媒(トルエン、TOLがこれらの実施例で用いられた)よりもむしろ極性溶媒(1,2-ジクロロエタン、DCEが用いられた)を用いた方が大きな転化率向上効果を示すことを説明している。全ての実施例において、ニッケルエチルヘキサノエート(触媒F)がメタアルミノオキサン(MAO、トルエン中の10%溶液)と一緒に用いられた。全ての実施例はノルボルネン(NB)と5-デシルノルボルネン(NB-10)の

(共) 重合であった。

実施例 58 のポリマーの T_g は 170°C であった。非極性ヒドロカルビン溶媒中でのモノマー (類) のポリマーへの転化率は一般に約 80 モル % であるが、いくつかのモノマーのホモポリマーへの転化率およびいくつかのモノマーの組合せの共重合体への転化率は 40 - 50 モル % の範囲にある。このような非極性溶媒は代表的には $(C_1 - C_{12})$ アルカン、または $(C_1 - C_{10})$ 芳香族溶媒である。非極性ヒドロカルビン溶媒中での転化率が 50 モル % よりも少ないこれらの例において、転化率の少なくとも 50 モル % の改良が極性ハロヒドロカルビン溶媒中で現実化される。

このような極性溶媒は、代表的にはハロ $(C_1 - C_{12})$ アルカンおよび $(C_1 - C_{10})$ ハロ芳香族溶媒である。効果的な極性ヒドロカルビン溶媒は、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレンおよびクロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンの如きハロ芳香族溶媒である。転化率が 2 倍となっているいくつかの例において、すなわち 100 % の改良が最適極性溶媒の選択によって現実化される。

表 8

実施例 No.	触媒F (ミリモル)	MAO (ml)	希釈剤	NB (g.ミリモル)	NB-10 (g.ミリモル)	NB-10 (mol%)	時間 (h)	ポリマー収率 (g)	収率 (%)
55	13×10^{-3}	1	TOL	3.7, 39.8	3.1, 13.3	25	2	1.8	26
56	13×10^{-3}	1	DCE	3.7, 39.8	3.1, 13.3	25	2	6.2	91
57	13×10^{-3}	1	TOL	2.5, 26.5	6.2, 26.5	50	2	0.85	9.7
58	13×10^{-3}	1	DCE	2.5, 26.5	6.2, 26.5	50	2	7.7	89
59	12×10^{-3}	1	TOL	0.0	5.8, 25	100	24	0.8	14
60	6.5×10^{-3}	0.5	DCE	0.0	6.2, 26.5	100	2	3.8	61

実施例 6 1

磁性攪拌棒を備えた 50 ml のガラス容器に、ノルボルネン (1.8 g、18.8 ミリモル)、1-デセン (0.04 g、0.31 ミリモル)、5-

デシルノルボルネン (1.46 g、6.2 ミリモル) および 1,2-ジクロロエタン (25 ml) が添加された。この攪拌された溶液に、触媒 C (2 ml の 1,2-ジクロロエタン中 13.2 mg、0.012 ミリモル) が周囲温度で添加された。1 時間後、反応はエタノールの添加により停止されそしてポリマーは大過剰のアセトンに添加されて単離され、濾過され、洗浄されそして乾燥された (収率 2.65 g、81%)。

実施例 6 2

重合が1,2-ジクロロエタン(25 ml)中、周囲温度で50 ml中のガラス容器中で実施された実施例49-51で用いられた方法が、各実施例で用いられた三量体と同じモル当量のノルボルナジエンで置換して、繰返され、そして各場合において三量体での相当する三元共重合体とほぼ同じTgを持つ三元共重合体を得られた。

実施例 6 3

100 mlのガラス容器にノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)とヘキサン(45 ml)が添加された。この溶液に触媒N(石油スピリット中、マンガンLin-Al1)、次いでMAO(トルエン中の10%溶液1.0 ml)が添加された。

90分後、反応はエタノールの添加により停止された。このポリマー塊がアセトンおよびメタノールで完全に洗浄され次いで真空炉中で乾燥された。ポリマー収率は約1.5 g(30%)であった。ポリマーはプロトンNMR法(溶媒o-ジクロロベンゼン)によって特徴づけられ、ROMP重合を示して高水準で主骨格オレフィン性不飽和を含有していた。実際、このポリマー組成は、約80%の開環(ROMP)と20%だけの付加に相当していた。

実施例 6 4 (比較)

100 mlのガラス容器にノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)とトルエン(75 ml)が添加された。この溶液に触媒O(石油スピリット中、モリブデンHex-Cem)(0.016 g、0.026ミリモル)とデセナー1(1 ml)、次いでMAO(トルエン中の10%溶液1.0

ml)が添加された。

90分後、反応をエタノールの添加により停止した。得られた塊は高転化率を示して非常に粘稠であった。ポリマーサンプルはメタノールを用いて溶液から沈澱せしめられ、次いでアセトンとメタノールで完全に洗浄され、次いで真空炉中で乾燥された。ポリマーはプロトンNMR法(溶媒o-ジクロロベンゼン)によって特徴づけられ、ROMP重合を示して高水準で主骨格オレフィン性不飽和を

含有していた。実際、ポリマー組成は、75%の開環 (ROMP) と25%だけの付加に相当していた。

実施例 65

A1F, 担体の調製

乾燥トルエン (100 ml) を含有し、アルゴン雰囲気下にある500 mlの丸底フラスコに、BF₃・エーテラート (11 g、78ミリモル) を添加した。この混合物 (攪拌して) に、トルエン中のトリエチルアルミニウム (78ミリモル) の10重量%溶液を周囲温度で滴下した。添加が完了した後、溶媒を周囲温度で減圧下に除去して結合トルエンを僅かに含む自由流動性の微粉末 (アルミニウムトリフルオライド当り約0.5-0.6モルトルエン) としてアルミニウムトリフルオライド担体を得た。

担持触媒の調製

アルミニウムトリフルオライド担体 (1.4 g、10ミリモル) を含有する (アルゴン下) フラスコに、触媒A ([(η^5 -クロチル) (シクロオクター-1,5-ジエン) ニッケル] ヘキサフルオロホスフェート、0.2 g、0.5ミリモル)、次いで上記固体の約2 cm上の水準まで乾燥トルエンを添加した。この混合物を次いで攪拌し、次いで周囲温度で一晩放置した。次いで、混合物を濾過し、固体をジエチルエーテルろ液が完全に無色となるまでジエチルエーテルで洗浄しそして固体を減圧下で乾燥して乾燥粉末として触媒を得た。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒とノルボルネン (3.2 g、33.3ミリモル) とを含む50 mlのガラス容器に、ジクロロエタン (25 ml)、次いで担持触媒 (1 mlのジクロロエタン中に懸濁した17 mg) を添加した。2時間後、エタノールが反応を停止するための注加され、そしてポリマーが過剰のアセトンで洗浄され、濾過され、そして減圧下80℃で一晩乾燥された。

ポリ (ノルボルネン) の収率は1.8 g、56%であった。

実施例 66

触媒の調製

石油スピリット中のニッケルエチルヘキサノエート (4.6 ml、4.3 g、ニッケル6ミリモル) が窒素下フラスコに添加されそしてトルエン (約20 ml) で希釈された。この溶液にトルエン中、BF₃・エーテラートの溶液 (1.13 ml、1.3 g、9ミリモル) が添加され元の緑色溶液の色を黄緑色に変化させた。次いで、ブタジエンが約5秒間溶液中に泡状で導入された。

次いで、短時間フラスコを減圧にしそして窒素を再充填して過剰のブタジエンを除去した。この溶液に、フラスコを氷水で冷却しながら、トルエンで約10重量%に希釈されたトリエチルアルミニウム (10ミリモル) をゆっくり添加した。得られた溶液はトルエン中の触媒の暗褐色/黒色溶液であった。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒とノルボルネン (2.3 g、24ミリモル) を含有する50 mlのガラス容器に、ジクロロエタン (25 ml)、次いで触媒 (約0.012ミリモル) を添加した。2時間後、エタノールを添加して反応を停止し、そしてポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過し、そして減圧下80℃で一晩乾燥した。

ポリ (ノルボルネン) の収率は1.6 g、70%であった。

実施例 67

触媒の調製

実施例66に記載した触媒 (ニッケル1ミリモル) に、ニートのヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF₆、0.12 g、0.5ミリモル) を添加してトルエン中の溶液もしくはコロイド状スラリーとして触媒を得た。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒とノルボルネン (2.3 g、24ミリモル) とを含有する50 mlのガラス容器に、ジクロロエタン (25 ml)、次いで触媒 (約0.012ミリモル) を添加した。2時間後、エタノールを注加して反応を停止し、そしてポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過し、そして減圧下80℃で一晩乾燥した。

ポリ (ノルボルネン) の収率は2.3 g、100%であった。

実施例 68 および 69

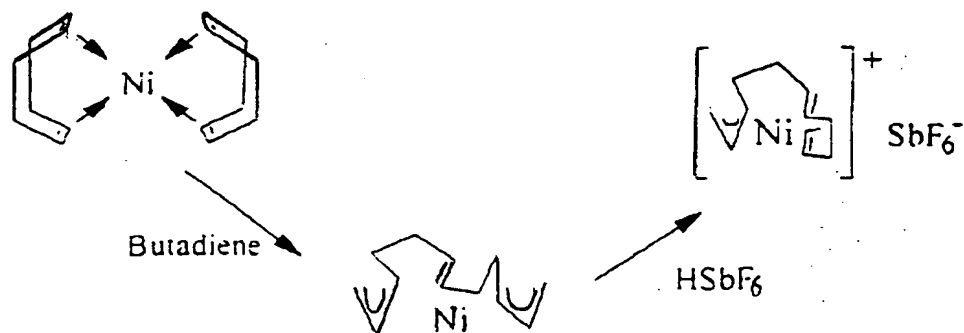
触媒の調製 (η^1, η^1, η^1 -ドデカ-2 (E), 6 (E), 10 (Z) -トルエン

- 1 - イルニッケルヘキサフルオロアンチモネート)

ビス(シクロオクタジエン)ニッケルがアルコン充填ケルダールフラスコ中に挿入されそしてドライアイスで冷却された。ブタジエンが黄色固体の水準よりも2cm上の水準までフラスコ中に凝縮された。次いで、ブタジエンを約2時間還流し(周囲温度)、その後ドライアイスで冷却したフリット(アルゴン下)を通して濾過して固体不純物を除去し、次いでブタジエンを蒸発除去しそして2倍容のペンタンで置換した。ペンタンとジエチルエーテル中、 -78°C で繰返し再結晶した後、生成物を約 -1°C の融点を持つ赤色オイルとして単離した。

この生成物は、次の図1に示されそして実験式 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Ni}$ を持つ。ジエチルエーテル(20ml)中の $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Ni}$ (約10ミリモル)の冷却された溶液に、ヘキサフルオロアンチモン酸(2.3g、10ミリモル)がゆっくりと添加された。得られた混合物は、淡褐色固体と赤褐色溶液からなっていた。室温まで加温後、エーテルを傾斜して除去しそして褐色オイルを -78°C まで冷却しなおし、その温度でそれを再度固化させた。塩化メチレンをゆっくり添加しそして残留固体を濾過により除去して触媒 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NiSbF}_6$ を溶液として得た。触媒を5倍容過剰の

ジエチルエーテルを添加し、傾斜しそして乾燥することによって、オレンジ褐色固体として沈澱せしめた。全反応は次の図に示されている。

ノルボルネンの単独重合

実施例68：磁性攪拌棒とノルボルネン(2.3g、24ミリモル)とを含有する50mlのガラス容器に、ジクロロエタン(25ml)、次いで触媒(約0.012ミリモル)が添加された。2時間後、エタノールが注加されて反応が停止

され、そしてポリマーが過剰のアセトンで洗浄され、濾過され、そして減圧下 80℃で一晩乾燥された。

ポリ（ノルボルネン）の収率は 2.3 g、100%であった。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合

実施例 69：磁性攪拌棒とノルボルネン（1.8 g、18.8 ミリモル）と5-デシルノルボルネン（1.46 g、6.2 ミリモル）を含有する 50 ml のガラス容器に、ジクロロエタン（25 ml）、次いで触媒（約 0.012 ミリモル）を添加した。2 時間後、エタノールが注加されて反応が停止され、そしてポリマーが過剰のアセトンで洗浄され、濾過され、そして減圧下 80℃で一晩乾燥された。

ポリ（ノルボルネン）共重合体の収率は 2.9 g、89%であった。

実施例 70

触媒の調製

石油スピリット中のニッケルエチルヘキサノエート（0.72 ml、1 ミリモルのニッケル）を、窒素雰囲気下フラスコに添加しそしてトルエ

ン（約 20 ml）で希釈した。この溶液にトルエン中の $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ の溶液（1.13 ml、1.3 g、9 ミリモル）が添加されて、元の緑色溶液の色を黄緑色に変化させた。次いで、ブタジエンが約 5 秒間溶液中に気泡で導入した。

次いで、短時間フラスコを減圧にしそして窒素を再充填して過剰のブタジエンを除去した。この溶液に、フラスコを氷水で冷却しながら、トルエンで約 10 重量%に希釈されたトリエチルアルミニウム（10 ミリモル）を添加した。得られた溶液はトルエン中の触媒の暗褐色／黒色溶液であった。この溶液にトリエチルアルミニウム（トルエン中の 1 M 溶液 1 ml）、次いで 0.07 g（0.5 ミリモル）の HPF_6 （水中 60 重量%）が添加された。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒とノルボルネン（2.3 g、24 ミリモル）を含有する 50 ml のガラス容器に、1-デセン（0.043 g、0.31 ミリモル）とジクロロエタン（25 ml）、次いで触媒（約 0.012 ミリモル）が添加された。2 時間後、エタノールが添加されて反応が停止され、そしてポリマーがアセトンで洗浄され

、濾過され、そして減圧下80℃で一晩乾燥された。

ポリ（ノルボルネン）の収率は1.71g、74%であった。

実施例71

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（ HSbF_6 、0.708g、3ミリモル）が磁性攪拌棒を含有するテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた乾燥、窒素充填テフロン（登録商標）製容器中に挿入された。この容器はアルコール／ドライアイス中で冷却されそしてニッケルヘキサノエート（石油スピリット中8%、2.3ml、3ミリモル）が添加され、そして内容物は室温まで加温された。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合

機械的攪拌機とパッフルを備えた250mlのガラス重合容器に、ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの75／25モル／モル%混合物（10g）、1-デセン（Mw調節剤、0.073ml、0.39ミリモル）および1,2-ジクロロエタン（88ml）を添加した。この攪拌溶液に上記触媒（0.016ml、0.019ミリモル）、次いで $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ （0.021ml、0.17ミリモル）およびトリエチルアルミニウム（シクロヘキサン中1.7モル濃度、0.11ml、0.19ミリモル）。触媒成分の比（Ni：B：Al）は1：9：10であり、そしてこれらのモノマー対触媒の比（ノルボルネン類対Ni）は4,000：1であった。重合はアルキルアルミニウムの添加とともに直ちに起こり、周囲温度（20℃）からほぼ40℃まですぐに発熱した。

1時間後、重合はエタノールの添加によって停止された。

ポリマーは濾過により単離されそして過剰のエタノールで洗浄され、減圧下80℃で乾燥されて共重合体生成物（9.2g、92%収率）を得た。

実施例72

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（ HSbF_6 、1.126g、4.76ミリモル）を磁性攪拌棒を含みテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた乾燥、窒素充填テフロン（登録商標）製容器中に挿入した。この容器をアルコール／ドライアイス

中で冷却しそしてニッケルエチルヘキサノエート（石油スピリット中8%、4.76ミリモル）が添加されそして内容物が室温まで加温された。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合

機械的攪拌機とバッフルを備えた250mlのガラス重合容器に、ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの75/25モル/モル%混合物（10g）を添加した。この攪拌溶液に0℃で上記触媒（0.016ml、0.019ミリモル）、次いでBF₃・エーテラート（0.021ml、0.17ミリモル）およびトリエチルアルミニウム（トルエン中1.0モル濃度、0.19ml、0.19ミリモル）を添加した。触媒成分の比（Ni

: B : Al）は1 : 9 : 10であり、そしてこれらのモノマー対触媒の比（ノルボルネン類対Ni）は4,000 : 1であった。重合はアルミニウムアルキルの添加で直ちに起こり、0℃から約12℃にすぐに発熱した。

1時間後、重合はエタノールの添加で停止した。

ポリマーを濾過により分離しそして過剰のエタノールで洗浄し、減圧下80℃で一晩乾燥して共重合体生成物（8.7g、87%収率）を得た。

実施例73

触媒の調製

触媒は実施例72に記載したと同様に調製した。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合

機械的攪拌機とバッフルを備えた250mlのガラス重合容器に塩化メチレン（88ml）が添加された。この攪拌希釈剤に0℃で上記触媒（0.032ml、0.038ミリモル）、次いでBF₃・エーテラート（0.042ml、0.34ミリモル）とトリエチルアルミニウム（トルエン中1.0モル濃度、0.38ml、0.38ミリモル）が添加された。触媒成分の比（Ni : B : Al）は1 : 9 : 10であった。この触媒溶液に0℃でノルボルネンと5-デシルノルボルネンの75/25モル/モル%混合物（ノルボルネン類20g、154.6ミリモル）と1-デセンの混合物がこれらのモノマー類対触媒の最終的な比（ノルボルネン類対Ni）が4,000 : 1となるように、ゆっくり添加された（5分間に亘

って)。重合はモノマー混合物の最初の数滴の添加で直ちに起こり、0℃から約12℃に発熱を示した。

1時間後、重合はエタノールの添加で停止された。ポリマーは濾過により単離され、過剰のエタノールで洗浄され、減圧下80℃で一晩乾燥させて共重合体生成物(17.5g、88%収率)を得た。

実施例74

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸(HSbF_6 、1.126g、4.76ミリ

モル)が磁性攪拌棒を含有しテフロン(登録商標)栓/バルブを備えた乾燥、窒素充填テフロン(登録商標)製容器中に挿入された。この容器をアルコール/ドライアイス中で冷却しそしてニッケルエチルヘキサノエート(石油スピリット中8%、4.76ミリモル)が添加されそして内容物が室温まで加温された。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合

機械的攪拌機とバッフルを備えた250mlのガラス重合容器に、ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの75/25モル/モル%混合物(15g)と塩化メチレン(82ml)が添加された。この攪拌溶液に-10℃で上記触媒(0.024ml、0.029ミリモル)、次いで $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (0.032ml、0.26ミリモル)とトリエチルアルミニウム(トルエン中1.0モル濃度、0.29ml、0.29ミリモル)が添加された。触媒成分の比($\text{Ni} : \text{B} : \text{Al}$)は1:9:10であり、そしてこれらのモノマー対触媒の比(ノルボルネン類対 Ni)は4,000:1であった。重合はアルミニウムアルキルの添加で直ちに起こり、-10℃から約22℃にすぐ発熱した。

1時間後、重合はエタノールの添加で停止された。

ポリマーは濾過により単離されそして過剰のエタノールで洗浄され、減圧下80℃で一晩乾燥されて共重合体生成物(12.5g、83%収率)を与えた。

実施例75

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸(HSbF_6 、0.55g、2.32ミリモル)が

磁性攪拌棒を含みテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた乾燥、窒素充填テフロン（登録商標）製容器中に挿入された。この容器をアルコール／ドライアイス中で冷却しそしてニッケルエチルヘキサノエート（石油スピリット中8%、2.32ミリモル）が添加されそして内容物が室温まで過温された。周囲温度で2時間後、触媒は-18℃で貯蔵された。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合体

機械的攪拌機とバッフルを備えた250mlのガラス重合容器に、ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの58/42モル／モル%混合物（16.2g）、1-デセン（0.073ml、0.39ミリモル）および1,2-ジクロロエタン（146ml）が添加された。この攪拌溶液に20℃で上記触媒（0.016ml、0.019ミリモル）、次いでBF₃・エーテラート（0.021ml、0.17ミリモル）とトリエチルアルミニウム（シクロヘキサン中1.7モル濃度、0.11ml、0.19ミリモル）が添加された。触媒成分の比（Ni：B：Al）は1：9：10であり、そしてこれらのモノマー対触媒の比（ノルボルネン類対Ni）は4,000：1であった。重合はアルミニウムアルキルの添加で直ちに起こり、20℃から約33℃にすぐ発熱した。

1時間後、重合はエタノールの添加で停止された。

ポリマーは濾過により単離され、過剰のエタノールで洗浄され、減圧下80℃で一晩乾燥されて共重合体生成物（12.4g、77%収率）を与えた。共重合体の分子量はGPCで測定され、386,000（Mw、Mnは104,000であった）であることがわかった。

実施例76および77

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（HSbF₆、1.126g、4.76ミリモル）が磁性攪拌棒を含みテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた乾燥、窒素充填テフロン（登録商標）容器中に挿入された。この容器をアルコール／ドライアイス中で冷却しそしてニッケルエチルヘキサノエート（石油スピリット中8%、4.76ミリモル）が添加されそして内容物が室温まで過温された。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合体

実施例76：機械的攪拌機とパッフルを備えた5 lのステンレススチール重合容器に、ノルボルネン（305 g、3.24モル）、5-デシルノルボルネン（256 g、1.092モル）、1-デセン（8.19 ml、

43.3ミリモル）および塩化メチレン（4.2 lの全液体容積を与える）を添加した。この攪拌溶液に-11℃で塩化メチレン（3 ml）に溶解した上記触媒（1.05 g、1.082ミリモル）、次いでBF₃・エーテラート（1.19 ml、9.74ミリモル）とトリエチルアルミニウム（ヘプタン中1.0モル濃度、10.82 ml、10.82ミリモル）を添加した。触媒成分の比（Ni : B : Al）は1 : 9 : 10であり、そしてこれらのモノマー対触媒の比（ノルボルネン類対Ni）は4,000 : 1であった。重合はアルミニウムアルキルの添加で直ちに起こり、そして反応は1時間後、エタノールの添加により殺された。得られたポリマーは過剰のエタノールで2度洗浄され、濾過されそして減圧下80℃で一晩乾燥された。ポリマー収率は510 gであり、これは91%の転化率を表わしている。このポリマーの分子量はGPC法により204,000（Mw、Mn = 97,100）であることが決定された。

実施例77

機械的攪拌機およびパッフルを備えた500 mlのガラス重合容器中に、ノルボルネン（43.5 g）、5-デシルノルボルネン（36.5 g）、1-デセン（1.17 ml）および塩化メチレン（400 mlの総液容量となる量）を加えた。0℃のこの攪拌溶液に、塩化メチレン（2.5 ml）に溶解した前記触媒（0.146 g、0.15ミリモル）を加え、続いてBF₃・エーテラート（etherate）（0.17 ml、1.35ミリモル）およびトリエチルアルミニウム（ヘプタン中1.0 Molar、1.5 ml、1.5ミリモル）を加えた。触媒組成（Ni : B : Al）の割合は1 : 9 : 10であり、モノマー : 触媒（ノルボルネン類 : Ni）の割合は4,000 : 1であった。アルミニウムアルキルの添加後、直ちに重合が起こり、1時間後エタノールを添加して反応を停止した。得られたポリマーを過剰量のエタノールで2回洗浄し、濾過し、80℃で真空下一夜乾燥した。ポリマ

一収率は79.5 gであり、これは99%の転化率を表わしている。

実施例78および79

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、1.42 g、6ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中8%、6ミリモル) を周囲温度にて加え、その内容物 (色は赤褐色) を3時間室温にて攪拌した。次いで、混合物を1,2-ジクロロエタンで0.3 Molarの濃度まで希釈し、貯蔵のためガラス容器に移した。

実施例78：共触媒としてトリエチルアルミニウムを使用する単独重合

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン (5 g、53.1ミリモル) および1,2-ジクロロエタン (40 ml) を加えた。その後、トリエチルアルミニウム (ヘキサン中0.5 Molar溶液の2.6 ml、1.3ミリモル) を加えた後、直ちに前記触媒 (0.026ミリモル) を加えた。モノマーの定量的な転化を伴って、極めて速い発熱重合が起こった。

実施例79：共触媒としてジエチルアルミニウムクロライドを使用するノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン (5 g、53.1ミリモル) および1,2-ジクロロエタン (40 ml) を加えた。その後、直ちに前記触媒 (0.026ミリモル) を加え、続いてジエチルアルミニウムクロライド (正味0.65ミリモル) を加えた。5分間でモノマーの定量的な転化を伴って、極めて速い発熱重合が起こった。単離されたポリマーの分子量 (M_w) は694,000であった。

実施例80

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、1.29 g、5.45ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、ニッケルエチルヘキサノエート (石

油スピリット中8%、5.45ミリモル)を周囲温度にて加え、その内容物(色は赤褐色)を2時間室温にて攪拌した。

B F₃・エーテラート(etherate) (6.28 ml、49.05ミリモル)を加えて、その混合物をさらに2時間攪拌した。

共触媒としてトリエチルアルミニウムを使用するノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7 g)、5-デシルノルボルネン(3.6 ml)および1,2-ジクロロエタン(40 ml)を加えた。その後、直ちに前記触媒(0.013ミリモル)を加え、続いてトリエチルアルミニウム(ヘキサン中0.5 Molarの溶液の0.26 ml、0.13ミリモル)を加えた。早急な発熱重合が起り、2時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー(4.8 gが回収された)は、分子量467,000 (M_w、M_n = 147,000)を示した。

実施例 81-85

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸(HSbF₆、1.8 g、7.6ミリモル)を磁性攪拌棒を含むテフロン(登録商標)栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン(登録商標)製容器中に入れ、次いでニッケルヘキサノエート(石油スピリット中8%、5.06ミリモル)を加えた。得られた混合物を2.5時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

実施例 81 ; 共触媒としてのトリエチルアルミニウムの使用 :

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7 g)、5-デシルノルボルネン(3.6 ml)および1,2-ジクロロエタン(40 ml)を加えた。その後、直ちに前記触媒(0.016ミリモル)を加え、続いてトリエチルアルミニウム(ヘキサン中0.5 Molar溶液の0.1 ml、0.05ミリモル)を加えた。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止し

た。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリ

マー(6.1gが回収された)は、分子量738,000(M_w 、 $M_n=172,000$)を示した。

実施例82：共触媒としてのトリエチルアルミニウムの使用

磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7g)、5-デシルノルボルネン(3.6ml)および1,2-ジクロロエタン(40ml)を加えた。その後、直ちに前記触媒(0.0073ミリモル)、 $BF_3 \cdot$ エーテラート(etherate)(0.015ml、0.117ミリモル)を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム(ヘキサンの0.5Molar溶液の0.26ml、0.13ミリモル)を加えた。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー(6.05gが回収された)は、分子量674,000(M_w 、 $M_n=197,000$)を示した。

実施例83：共触媒としてのトリエチルアルミニウムの使用

磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7g)、5-デシルノルボルネン(3.6ml)および1,2-ジクロロエタン(40ml)を加えた。その後、前記触媒(0.027ミリモル)、 $BF_3 \cdot$ エーテラート(etherate)(0.015ml、0.117ミリモル)を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム(ヘキサンの0.5Molar溶液の0.26ml、0.13ミリモル)を加えた。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー(6.3gが回収された、93%)は、分子量723,000(M_w 、 $M_n=141,000$)を示した。

実施例84：共触媒としてのトリエチルアルミニウムの使用

磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7g)、5-デシルノルボルネン(3.6ml)および1,2-ジクロロエタン(40ml)を加えた。その後、前記触媒(0.015ミリモル)、 $BF_3 \cdot$ エーテラート

(etherate) (0.03 ml, 0.234 ミリモル)

を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム（ヘキサンの0.5 Molar溶液の0.26 ml, 0.13 ミリモル）を加えた。触媒組成の割合（Ni : B : Al）は1 : 15 : 17であり、モノマー：触媒の割合（ノルボルネン : Ni）は3,600 : 1であった。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー（6.2 gが回収された、92%）は、分子量1,350,000（Mw、Mn = 310,000）を示した。

実施例85：共触媒としてのジエチルアルミニウムクロライドの使用

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン（3.7 g）、5-デシルノルボルネン（3.6 ml）および1,2-ジクロロエタン（40 ml）を加えた。その後、前記触媒（0.018 ミリモル）、BF₃・エーテラート（etherate）（0.015 ml, 0.117 ミリモル）を加え、直ちに引き続いて純品ジエチルアルミニウムクロライド（0.13 ミリモル）を加えた。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー（5.1 gが回収された）は、分子量238,000（Mw、Mn = 103,000）を示した。

実施例86および87

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（HSbF₆, 1.92 g, 8.11 ミリモル）を磁性攪拌棒を含むテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン（登録商標）製容器中に入れ、次いでニッケルヘキサノエート（石油スピリット中8%、4.05 ミリモル）を加えた。得られた混合物を2時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

実施例86：共触媒としてのトリエチルアルミニウムの使用

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン（3.7 g）

、5-デシルノルボルネン(3.6 ml) および1,2-ジクロロ

エタン(40 ml)を加えた。その後、前記触媒(0.013ミリモル)、BF₃・エーテラート(etherate)(0.015 ml、0.117ミリモル)を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム(ヘキサン中0.5 Molar溶液の0.26 ml、0.13ミリモル)を加えた。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー(6.3 gが回収された。93%)は、分子量1,270,000(M_w、M_n=262,000)を示した。

実施例87：共触媒としてのトリエチルアルミニウムの使用

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7 g)、5-デシルノルボルネン(3.6 ml) および1,2-ジクロロエタン(40 ml)を加えた。その後、前記触媒(0.013ミリモル)を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム(ヘキサン中0.5 Molar溶液の0.52 ml、0.26ミリモル)を加えた。極めて早い発熱重合が起り、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマー(6.2 gが回収された)は、分子量931,000(M_w、M_n=224,000)を示した。

実施例88

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸(HSbF₆、0.45 g、1.90ミリモル)を磁性攪拌棒を含むテフロン(登録商標)栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン(登録商標)製容器中に入れ、内容物を-27℃に冷却した。その後、ニッケルヘキサノエート(石油スピリット中8%、1.9ミリモル)を加えた。得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間室温にて攪拌した。

ノルボルネンの単独共重合

磁性攪拌棒を備えた100 mlのガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン(40 ml) およびノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)を加え

た。その後、前記触媒 (0 . 0 1 2 ミリモル) 、 $TiCl_4$ (0 . 0 1 3 m l) を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム (ヘプタンの 0 . 1 Molar 溶液の 1 . 3 m l 、 0 . 1 3 ミリモル) を加えた。ゆっくりした重合が起り、12 時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄後、真空下 8 0 °C で一夜乾燥した。ポリマーの収率は 0 . 9 g (1 8 %) であった。

実施例 8 9

触媒の調製

石油スピリット中のニッケルエチルヘキサノエート (ニッケル 1 ミルモル) を窒素雰囲気下フラスコへ加え、トルエン (約 2 0 m l) で希釈した。この溶液中へ、トルエン中、 $BF_3 \cdot$ エーテラート (etherate) (1 . 1 3 m l 、 1 . 3 g 、 9 ミリモル) の溶液を加えると、最初に緑色の溶液が黄 - 緑色の溶液へ変化した。そしてブタジエンを約 5 秒かけてその溶液中へ吹き込んだ。次いで、フラスコを短時間排気し、窒素を再充填して過剰のブタジエンを除いた。この溶液に、トルエン中 1 0 重量 % に希釈されたトリエチルアルミニウム (1 5 ミリモル) をゆっくり加えた。この間フラスコを氷水で冷却した。この溶液中に純品 $HSbF_6$ (0 . 4 8 g 、 2 ミリモル) を加えた。得られた溶液 / スラリーは、トルエン中触媒の暗 - 褐 / 黒色溶液またはコロイド状スラリーであった。

ノルボルネンおよび 5 - ドデシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を備えた 5 0 m l のガラス容器中に、ノルボルネン (1 . 8 g 、 1 8 . 8 ミリモル) および 5 - ドデシルノルボルネン (1 . 4 6 g 、 6 . 2 5 ミリモル) を加え、引き続いて 1 , 2 - ジクロロエタン (3 2 m l) および前記触媒 (約 0 . 0 0 8 ミリモル) を加えた。1 時間後エタノールを注入して反応を停止し、ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して 8 0 °C 、真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は 2 . 5 2 g (7 7 %) であった。

実施例 9 0

触媒の調製

石油スピリット中のニッケルエチルヘキサノエート (ニッケル 1 ミルモル) を

窒素雰囲気下フラスコへ加え、トルエン（約20ml）で希釈した。この溶液中へ、トルエン中、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate)（1.13ml、1.3g、9ミリモル）の溶液を加えると、最初に緑色の溶液が黄-緑色の溶液へ変化した。それから、1,5-シクロオクタジエン（3ミリモル）を加えた。この溶液中へ、トルエン中約10重量%に希釈したトリエチルアルミニウム（10ミリモル）をゆっくり加えた。次いで、この溶液に純品 HSbF_6 （0.48g、2ミリモル）を加えた。得られた溶液／スラリーは、トルエン中触媒の暗-褐／黒色溶液またはコロイド状スラリーであった。

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を備えた50mlのガラス容器に、ノルボルネン（1.8g、18.8ミリモル）および5-デシルノルボルネン（1.46g、6.25ミリモル）を加え、引き続いて1,2-ジクロロエタン（34ml）および前記触媒（約0.008ミリモル）を加えた。1時間後エタノールを注入して反応を停止し、ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃、真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は2.26g（69%）であった。

実施例 9 1

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（ HSbF_6 、0.68g、2.85ミリモル）を磁性攪拌棒を含むテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン（登録商標）製容器中に入れ、内容物を-27℃に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート（石油スピリット中8%、1.9ミリモル）を加えた。得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独共重合

磁性攪拌棒を備えた250mlのガラス反応フラスコに、ノルボルネン（10g、106ミリモル；精製せずに受け入れたものをそのまま使

用）およびジクロロエタン（188ml）を加えた。フラスコを0℃に冷却し、その後前記触媒（約0.019ミリモル）、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate)（

0.171ミリモル) およびトリエチルアルミニウム (0.19ミリモル) を加えた。最終触媒成分を添加すると直ちにポリマーが形成し、温度が約20℃に上昇した。1時間後エタノールを注入して反応を停止し、ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃、真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は9.6 g (96%) であった。

実施例 9 2 および 9 3

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.608 g、2.57ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、内容物を-27℃に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中8%、2.57ミリモル) を加えた。得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンおよびエチリデンノルボルネンの共重合

実施例 9 2

機械的攪拌機を備えた250 mlのガラス反応フラスコ中に、ノルボルネンおよびエチリデンノルボルネン (合計ノルボルネン類: 10 g、103ミリモル) の90:10 (モル:モル) 混合物およびジクロロエタン (138 ml) を周囲温度にて加えた。その後、前記触媒 (約0.052ミリモル)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate) (0.47ミリモル) およびトリエチルアルミニウム (0.52ミリモル) を加えた。最終触媒成分を添加すると直ちにポリマーが形成した。1時間後エタノールを注入して反応を停止し、コポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃、真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は6.7 g (67%) であった。

実施例 9 3

第2の実験では1-デセン (0.52ミリモル) を鎖延長剤として添加

することを除いて同じ条件が採用された。コポリマーの収率は6.5 g (65%) であった。

実施例 9 4 および 9 5

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.851 g、3.59 ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、内容物を -28°C に冷却した。その後、コバルトネオデカノエート (石油スピリット中 12%、3.59 ミルモル) を加えた。得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで 2 時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

実施例 9 4

磁性攪拌棒を備えた 100 ml のガラス容器に、ノルボルネン (5 g、53.1 ミルモル) およびジクロロエタン (45 ml) を加えた。周囲温度にて、前記触媒 (約 0.013 ミリモル、1,2-ジクロロエタン 3 ml 中に溶解)、BF₃・エーテラート (etherate) (0.117 ミリモル) およびトリエチルアルミニウム (0.13 ミルモル) を加えた。最終触媒成分を添加すると直ちに高発熱反応が起こった。1 時間後エタノールを注入して反応を停止し、ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して 80°C 、真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は 4.1 g (82%) であった。GPC は重量平均分子量 (Mw) が 424,000 であることを示した。

実施例 9 5

前記反応を 1-デセン (0.2 ml) を鎖延長剤として添加する以外同様に繰り返した。ポリマーの収率は 4.3 g (86%) であった。NMR はオレフィン性末端基の存在を同定し、GPC は重量平均分子量 (Mw) が 233,000 であることを示した。

実施例 9 6

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.575 g、2.23 ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填

されたテフロン（登録商標）製容器中に入れ、内容物を -28°C に冷却した。その後、鉄ナフテネート（石油スピリット中6%、2.23ミリモル）を加えた。得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで3時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス容器中に、ノルボルネン（5g、53.1ミリモル）およびジクロロエタン（45ml）を加えた。周囲温度にて、前記触媒（約0.013ミリモル、1,2-ジクロロエタン3ml中に溶解）、BF₃・エーテラート（etherate）（0.117ミリモル）およびトリエチルアルミニウム（0.13ミリモル）を加えた。1時間後メタノールを注入し反応を停止し、ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して 80°C 、真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は0.5g（10%）であった。

実施例 97

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（HSbF₆、0.666g、2.81ミリモル）を磁性攪拌棒を含むテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン（登録商標）製容器中に加え、内容物を -28°C に冷却した。その後、パラジウムエチルヘキサノエート（石油スピリット中、2.81ミリモル）を加えて、得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間周囲温度に攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を含む50mlのガラス容器中に、ノルボルネン（5g、53.1ミリモル）およびジクロロエタン（40ml）を加えた。周囲温度において、トリエチルアルミニウム（0.13ミリモル）を加え、引続いて前記触媒（約0.013ミリモル、1,2-ジクロロエタン3ml中に溶解）を加えた。1時間後、メタノールを注入して反応を停止し、ポ

リマーを過剰量のアセトンで十分に洗浄し、濾過して 80°C 真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は1.5g（30%）であった。

実施例 98

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を含む50mlのガラス容器中に、ノルボルネン(5.0g、53.1ミリモル)およびイソオクタン(3ml)を加え、引続いてコバルトネオデカノエート(トルエン中1.0Molar溶液の0.053ml、0.053ミリモル)およびエチルアンモニウムジクロライド(ヘキサン中50%、0.265ミリモル)を加えた。1時間後エタノールを注入して反応を停止し、その溶液に過剰のエタノールを添加することによってポリマーを沈澱させ、ポリマーを濾過して、過剰のアセトンで洗浄して、80℃真空下で一夜乾燥した。ポリノルボルネンの収率は2.6g、52%であった。ポリマーはプロトンNMR法(CDC1₃)によってノルボルネンの付加重合体であることが特徴付けられた(0.8および2.6ppm間の共鳴、不飽和の表示無)。

実施例99

ヘプタン中でのノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を含む50mlのガラス容器中に、ノルボルネン(5g、53.1ミリモル)およびヘプタン(35ml)を加え、引続いてニッケルエチルヘキサノエート(0.026ミリモル)およびエチルアンモニウムジクロライド(0.13ミリモル)を加えた。1時間後、エタノールを粘調なポリマー溶液に注入して反応を停止した。次いでポリマーを過剰のエタノールを使用して溶液から沈澱させた。ポリマーを過剰のアセトンで洗浄して、濾過し80℃真空下で一夜乾燥した。ポリノルボルネンの収率は3.75g、75%であった。GPCデータは次のとおりであった。Mw=235,000、Mn=90,000

実施例100

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を含む100mlのガラス容器中に、ノルボルネンおよび

5-デシルノルボルネンの混合物(75/25モル/モル、合計ノルボルネン類は53ミリモル)およびヘプタン(35ml)を加え、引続いてニッケルエチルヘキサノエート(0.013ミリモル)およびエチルアンモニウムジクロライド(0.065ミリモル)を加えた。1時間後エタノールを溶液中に注入し、反応

を停止した。ポリマーを過剰のエタノールで沈澱させ、過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は4.75gであった。 $M_w = 458,000$ 、 $M_n = 174,000$

実施例 101

磁性攪拌棒を含むガラス容器中に、ノルボルネン (5.0g、53.1ミリモル) および1,2-ジクロロエタン (35ml) を加え、引続いてニッケルエチルヘキサノエート (0.026ミリモル) およびエチルアンモニウムジクロライド (0.13ミリモル) を加えた。1時間後スラリー中にエタノールを注入して反応を停止した。ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃真空下で一夜乾燥した。ポリノルボルネンの収率は4.6g、92%であった。

実施例 102 - 104

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を含む100mlのガラス容器中に、ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの混合物 (75/25モル/モル、合計ノルボルネン類は53ミリモル) およびハロゲン化炭化水素 (30ml) を加え、引続いて金属エチルヘキサノエート (ニッケルの場合0.026ミリモル、パラジウムの場合0.013ミリモル) およびエチルアンモニウムジクロライド (0.13ミリモル) を加えた。1時間後、エタノールをスラリー中に注入し、反応を停止した。ポリマーを過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃真空下で一夜乾燥した。ポリマー収率を下記に表に示した。

実施例 No.	金 属	ハロゲン化 炭化水素	ポリマー 収率(g)	転化率 (%)	Mw	Mn
102	ニッケル	1,2-ジクロロエタン	5.8	85	602,000	73,800
103	ニッケル	ジクロロエタン	6.0	88	992,000	96,500
104	パラジウム	1,2-ジクロロエタン	6.4	94	149,000	74,100

実施例 105

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を含む50 mlのガラス容器中に、ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの混合物(75/25モル/モル、合計ノルボルネン類は53ミリモル)およびシクロヘキサン(30 ml)を加え、引続いてニッケルエチルヘキサノエート(0.013ミリモル)およびイソブチルアンモニウムジクロライド(0.02 ml)を加えた。1時間後、溶液中にエタノールを注入し、反応を停止した。次いでポリマーブレンドを過剰のエタノールで沈澱させ過剰のアセトンで洗浄し、濾過して80℃真空下で一夜乾燥した。ポリマー収率は4.8 gであった。GPCデータは次の通りであった。 $M_w = 41,600$ 、 $M_n = 160,000$

実施例 106

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を含む50 mlのガラス容器中に、ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの混合物(75/25モル/モル、合計ノルボルネン類は53ミリモル)およびヘプタン(30 ml)を加え、引続いてニッケルエチルヘキサノエート(0.013ミリモル)およびジエチルアンモニウムクロライド(0.065ミリモル)を加えた。5日後、溶液中にエタノールを注入し、反応を停止した。ポリマーをトルエン中に溶解し、次いで過剰のエタノールで沈澱させ、過剰のアセトンで洗浄して濾

過し、80℃真空下で一夜乾燥した。ポリマーの収率は6.1 gであった。GPCデータは次の通りであった。 $M_w = 377,000$ 、 $M_n = 136,000$

実施例 107-109

磁性攪拌棒を含む100 mlガラス容器中に、ノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)および1,2-ジクロロエタン(60 ml)およびノーデセン(0.2 ml、2モル%)を下記表に示す温度で加え、引続いてパラジウムエチルヘキサノエート(0.2 Molar溶液の0.088 ml)およびエチルアルミニウムジクロライド(3.4 Molar溶液の0.053 ml)を加えた。60分後、過剰のメタノールを加えることにより反応を停止し、次いで濾過し、過剰のメタノールで

洗浄し、80℃真空下で一夜乾燥した。ポリマー収率を下記表に示した。

実施例 No.	反応温度 (℃)	ポリマー 収率(g)	転化率 (%)
107	40	3.62	72.4
108	55	3.73	74.6
109	70	3.70	74.0

実施例 110 - 130

ノルボルネンの単独重合

テフロン（登録商標）隔膜および攪拌棒を備えた100mlの容器中に1,2-ジクロロエタン（60ml）中にあるノルボルネン（5.0g、53ミリモル）を加えた。この溶液中にNi(II) 2-エチルヘキサノエートの1,2-ジクロロエタン溶液（0.032M溶液の0.66ml）、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液（0.22M溶液の0.45ml）

およびクロラニルのトルエン溶液（0.10M溶液の0.21ml）を加えた。重合を1時間継続した。スラリーをメタノール中に注ぎ、攪拌して濾過し、80℃真空オーブンで一夜乾燥した。収率は3.06g（61%）、 $M_w = 585,000$ 、 $M_n = 215,000$

活性化剤（第3成分）が、触媒量、共触媒および活性化剤と同様に相異なる以外、実施例10と同様に下記の単独重合を実施した。その単独重合の結果を下記表に示した。

ノルボルネンの単独重合

実施例 No.	Ni-HEX-CEM ($\mu\text{mol Ni}$)	TEAL(トリエチル アルミニウム)	活性化剤	収 率	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Mw/Mn
110	15mg (0.021 μmol)	11.4mg (0.10 μmol)	クロロニル (0.021 μmol)	3.06g (61%)	215	585	2.72
111	15mg (0.021 μmol)	11.4mg (0.10 μmol)	HCA (0.021 μmol)	3.83g (77%)	32.5	87.1	2.68
112	15mg (0.021 μmol)	11.4mg (0.10 μmol)	BPOC (0.021 μmol)	0.10g (2%)	70.6	194	2.74
113	15mg (0.021 μmol)	11.4mg (0.10 μmol)	HFIPA (0.021 μmol)	0.7g (14%)	190	596	3.13
114	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	クロロニル (0.021 μmol)	2.81g (56%)	71.1	177	2.49
115	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	HCA (0.021 μmol)	2.51g (50%)	76	205	2.68
116	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	BPOC (0.021 μmol)	0.50g (10%)	65.9	203	3.08
117	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	HFIPA (0.021 μmol)	3.17g (63%)	176	441	2.51
118	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	HCA (0.21 μmol)	4.48g (90%)	139	408	2.94
119	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	BPOC (0.21 μmol)	4.00g (80%)	41	79.7	1.94
120	15mg (0.021 μmol)	23.9mg (0.21 μmol)	HFIPA (0.21 μmol)	4.27g (85%)	240	610	2.54

実施例 No.	Ni-HEX-CEM (mmol Ni)	TEAL(トリエチル アルミニウム)	活性化剤	収 率	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Mw/Mn
121	15mg (0.021 mmol)	23.9mg (0.21 mmol)	HFGTA (0.21 mmol)	3.28g (66%)			
122	15mg (0.021 mmol)	23.9mg (0.21 mmol)	—	4.22g (84%)	96.6	366	3.79
123	15mg (0.021 mmol)	23.9mg (0.21 mmol)	—	4.41g (88%)	391	128	3.04
124	15mg (0.021 mmol)	23.9mg (0.21 mmol)	HCA (0.21 mmol)	4.51g (90%)			
125	10mg (0.014 mmol)	15.9mg (0.14 mmol)	クロラニル (0.14 mmol)	2.69g (54%)	239	639	2.68
126	10mg (0.014 mmol)	15.9mg (0.14 mmol)	HCA (0.14 mmol)	4.31g (86%)	44.3	124	2.8
127	10mg (0.014 mmol)	15.9mg (0.14 mmol)	BPCC (0.14 mmol)	4.11g (82%)	60.1	130	2.16
128	10mg (0.014 mmol)	7.9mg (0.07 mmol)	クロラニル (0.014 mmol)	4.00g (80%)	117	276	2.36
129	10mg (0.014 mmol)	7.9mg (0.07 mmol)	HCA (0.014 mmol)	3.50g (70%)	125	330	2.64
130	10mg (0.014 mmol)	7.9mg (0.07 mmol)	BPCC (0.014 mmol)	1.40g (28%)	97.7	314	3.22

表中、HCA=ヘキサクロロアセトン、BPCC=3-ブテン酸-2,2,5,3,4,4-ヘンタクロロブチルエステル、
HFGTA=ヘキサフルオログルタル酸、HFIPA=ヘキサフルオロイソブチルアルコール

実施例 131-145

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

テフロン（登録商標）隔膜および攪拌棒を備えた100mlの容器中にノルボルネン（3.74g、0.40モル）および5-デシルノルボルネン（3.10g、0.013モル）を1,2-ジクロロエタン（60ml）と共に添加した。この溶液中にNi(II) 2-エチルヘキサノエートの1,2-ジクロロエタン溶液（0.032M溶液の0.66ml）、トリエ

チルアンモニウムのトルエン溶液（0.24M溶液の1.76ml）およびヘキサクロロアセトンのトルエン溶液（0.10M溶液の2.2ml）を加えた。1時間重合を継続した。スラリーをメタノール中に注ぎ、攪拌して濾過し、80℃真空

オープンで一夜乾燥した。収率は6.04 g (88 %)、 $M_w = 71,500$ 、 $M_n = 32,300$

触媒、共触媒および活性化剤の量を変え、そして共触媒の種類を変える以外実施例131と同様に下記共重合を実施した。共重合の結果を下記表に示した。

ノルボルネンと5-デシルノルボルネンの共重合

実施例 No.	Ni (mmol)	アルキルAl (mmol)	HCA (mmol)	収 率	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Mw/Mn
131	0.021	TEA1 0.42	0.21	6.04g (88.3%)	32.3	71.5	2.21
132	0.021	TEA1 0.21	—	1.00g (14.6%)			
133	0.021	TEA1 0.42	—	1.84g (26.9%)			
134	0.021	TEA1 0.42	0.21	5.98g (87.4%)	31.8	66.9	2.11
135	0.011	TEA1 0.2	0.10	3.55g (51.9%)	63.6	127	1.99
136	0.021	TEA1 0.32	0.21	5.90g (86.3%)	42.5	83.1	1.95
137	0.021	DEAC 0.2	0.21	5.44g (79.5%)	32.5	73.5	2.26
138	0.0211	DEAC 0.32	0.21 10	5.52g (80.7%)	41.7	92.3	2.21
139	0.021	TIBA1 0.42	0.21	4.20g (61.4%)	83.3	158	1.9
140	0.021	TIBA1 0.32	0.21	5.47g (80.0%)	121	234	1.93
141	0.021	TIBA1 0.2	0.21	5.50g (80.4%)	105	253	2.41
142	0.021	TIBA1 0.2	0.10	5.61g (82.0%)	99.5	236	2.37
143*	0.021	TIBA1 0.2	0.10	6.40g (93.5%)	66.6	216	3.24
144	0.021	TIBA1 0.32	0.10	3.31g (48.4%)	68.2	144	2.1
145	0.021	TIBA1 0.11	0.11	0.33g (4.8%)	43.2	93.2	2.16

表中、*は7時間重合実施

TEA1=トリエチルアルミニウム DEAC=ジエチルアルミニウムコロイド、TIBA1=トリイソブチルアルミニウム

実施例 145 - 146

他の触媒を使用したノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

重合を実施例 131と同様に行った。

PdおよびCoをヘキサクロロアセトン（HCA）と共に使用したノルボルネン
およびデシルノルボルネン（75：25）の共重合

実施例 No.	触媒 (mmol)	アルキルAl (mmol)	HCA (mmol)	収 率	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$
145	Co 0.021	TIBA1 0.2	0.11	0.31g (4.5%)	21.3	161
146	Pd 0.021	TIBA1 0.2	0.11	5.43g (79.3%)	66.9	213

実施例 147 - 157

ヘキサクロロアセトンを活性化剤として使用する種々のシステムを用いるノルボ
ルネンの単独重合

全ての実験をヘキサクロロアセトンを活性化剤（金属塩：ヘキサクロロアセト
ン：トリエチルアルミニウムの比＝1：10：10）を室温でジクロロエタン中
1時間使用して実施する以外実施例110で用いられた手順によって下記実施例
を行った。

実施例 No.	触媒	ノルボルネン:触媒	転化率	Mw ×10 ⁻³	Mn ×10 ⁻³
147	Ni Hexcem	2500:1	84%	103	44.3
148	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	2500:1	88%	420	65.9
149	NiCl ₂ (PPh ₂ CH ₂) ₂	2500:1	43%	82.9	5.57
150	Ni(II)hexafluoroacac tetrahydrate	2500:1	91%	423	64.4
151	Ni(II)trifluoroacac dihydrate	3100:1	88%		
152	Ni(II)acac tetrahydrate	2500:1	71%	453	12.1
153	trans-PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	2500:1	60%		
154	Pd(II)ビス(トリフルオロアセート)	2500:1	95%	411	9.96
155	Pd(II)ビス(アセチルアセトナート)	2500:1	84%	384	3.44
156	Pd Hexcem	3800:1	80%		
157	Pd(acetate) ₂ (PPh ₂) ₂	2500:1	33%		

実施例 158 - 160

実施例 158 : ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合:

磁性攪拌棒を含む50mlのガラス容器中に、ノルボルネン(3.7g)、5-デシルノルボルネン(3.6ml)、ノーデセン(0.1ml)およびシクロヘキサン(35ml)の混合物を加え、引続いてニッケルエチルヘキサノエート(0.013ミリモル)およびエチルアルミニウムジクロライド(0.065ミリモル)を加えた。2時間後、溶液中へエタノールを注入し、反応を停止した。次いでポリマーブレンドをトルエンで希釈し、過剰のアセトンで沈澱化し、過剰のアセトンで洗浄して濾過し、80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は5.4gであった。GPCデータは以下のとおりであった。Mw=254,000、Mn=100,000

実施例 159 および 160

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた100mlガラス容器中に、ノルボルネン（5g、53.1ミリモル）および下記表に示した等モル量のオレフィンを加えた。容器およびその内容物を-20℃に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート（0.026ミリモル）およびエチルアルミニウムジクロライド（0.13ミリモル）を加えた。急速な発熱重合が起こり、1時間後メタノールを使用して重合を停止した。ポリマーを周囲温度に暖め、シクロヘキサン中に溶解し、メタノールで再沈澱した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄して80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率およびMwデータは下記のとおりであった。

実施例 No.	オレフィンの種類	収率 (g)	Mw	Mn
159	4-メチルペンテン-1 (4MP1)	5	7,300	3,680
160	4-メチルシクロヘキセン (4MC)	5	139,000	37,300

各々のホモポリマーは、プロトンNMR（ σ -ジクロロベンゼン）の共鳴の存在により、5-6ppmの領域（4MP1の場合5.3-5.5、4MCの場合5.2-5.7）に証明されたとおりオレフィン性末端基の存在を示していた。

実施例161および162

連鎖移動剤としてイソブチレンを使用するノルボルネンの単独重合

実施例161

磁性攪拌棒を備えた50mlガラス容器中に、ノルボルネン（5g）

およびイソブチレン（5.0g）を加えた。-30℃にて1,2-ジクロロエタン（2ml）に溶解した触媒（触媒A（〔 η^1 -クロチル）（シクロオクター-1,5-ジエン）ニッケル〕ヘキサフルオロホスフェート、4.6mg、0.013ミリモル）を加えた。反応を-30℃にて3時間継続し、次いで-20℃にて一夜（15時間）維持した。そして反応をエタノールの添加により停止した。ポリマーをトルエン中に溶解し、メタノールで再沈澱し、多量のアセトンで洗浄して、

80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は2.8g(56%)であった。分子量は27,400(Mw、Mn=13,800)であった。ポリマーはイソブチレン(例えばメチレン基、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)末端で停止されていることが4.7-4.8ppmにメチレンプロトンに基因する共鳴を示すプロトンNMR(重水素化クロロホルム)により証明された。またプロトンNMRスペクトラムはポリマーが骨格中に実質的にイソブチレンの不存在を示している。

実施例162

磁性攪拌棒を備えた100mlガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン(40ml)、ノルボルネン(5g)およびイソブチレン(5.0g)を加えた。周囲温度にて1,2-ジクロロエタン(2ml)に溶解した触媒(触媒A([η -クロチル)(シクロオクター-1,5-ジエン)ニッケル]ヘキサフルオロホスフェート、9.2mg、0.026ミリモル)を加えた。1時間後エタノールの添加により反応を停止した。ポリマーをトルエン中に溶解し、メタノールで再沈澱し、多量のアセトンで洗浄して、80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は2.9g(58%)であった。分子量は17,400(Mw、Mn=9,580)であった。ポリマーはイソブチレン(例えばメチレン基、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)末端基で停止されていることが4.7-4.8ppmにメチレンプロトンに基因する共鳴を示すプロトンNMR(重水素化クロロホルム)により証明された。またプロトンNMRスペクトラムはポリマーが骨格中に実質的にイソブチレンの不存在を示している。

実施例163

触媒の調製

ニッケルエチルヘキサノエート(石油スピリット中8%)およびジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{H}^+(\text{C}_6\text{H}_5)$; B^-)を1,2-ジクロロエタン中にて等モル量で予備混合して0.125Molar溶液を得た。

連鎖移動剤としてイソブチレンを使用するノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた50mlガラス容器中に、ノルボルネン(5g)およびイ

ソブチレン (5.0 g) を加えた。-30℃にて前記触媒 (0.104 ml、0.013 ミリモル) を加え、引き続いて純品トリエチルアルミニウム (0.088 ml、0.65 ミリモル) を加えた。急速な発熱重合が起こり、1 時間後エタノールの添加によって反応を停止した。ポリマーをトルエンに溶解し、メタノールで再沈澱し、多量のアセトンで洗浄して80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は4.6 g (92%) であった。ポリマーはイソブチレン (例えばメチレン基、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) 末端基で停止されていることが4.8 ppmにメチレンプロトンに基因する共鳴を示すプロトンNMR (重水素化オージクロロベンゼン) により証明された。イソブチレン末端基は別として、ポリマーはポリ (ノルボルネン) ホモポリマーに基因する共鳴を示していた。またプロトンNMRスペクトラムはポリマーが骨格中に実質的にイソブチレンの不存在を示している。

実施例 164-167

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.577 g、2.35 ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、内容物を-28℃に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中8%、3.52 ミルモル) を加え、得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

磁性攪拌棒を備えた100 ml ガラス容器中に、ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの75:25 モル/モル混合物 (合計ノルボルネン類、7.95 ml、53 ミリモル) および1,2-ジクロロエタン (32 ml) を加えた。次いで1-デセン (Mw 調節剤) の量を変えて添加した (下記表参照)。その後、前記触媒 (0.012 ミルモル)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate) (0.03 ml、0.234 ミリモル) を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム (ヘキサン中0.5 Molar溶液の0.26 ml、0.13 ミリモル) を加えた。急速

な発熱重合が起こり、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄して80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率およびMwデータは以下のとおりである。

実施例 No.	1-デセン添加量 (ml)	ポリマー収率 (g)	Mw	Mn
164	0.03	6	556,000	181,000
165	0.1	6	212,000	65,500
166	0.2	5.7	144,000	54,600
167	0.5	5.5	69,800	29,700

実施例 168 - 169

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.45 g、1.90ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、内容物を -

27℃に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中8%、1.9ミリモル) を加え、得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた100mlガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン (35 ml)、ノルボルネン (5 g、53.1ミリモル) および下記表に示したオレフィンの等モル量を加えた。その後、前記触媒 (0.012ミリモル)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate) (0.015 ml、0.117ミリモル) を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム (ヘプタン中0.1 Molar溶液の1.3 ml、0.13ミリモル) を加えた。急速な発熱重合が起こり、1時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄し、次いでアセトンで洗浄して80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率およびMwデータは以下のとおりで

ある。

実施例 No.	使用したオレフィン	ポリマー収率 (g)	Mw	Mn
168	4-メチルシクロヘキセン	5	126,000	35,800
169	4-メチル-1-ペンテン	4.8	11,600	4,920

実施例 170 - 171

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.45 g、1.90 ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、内容物を -27°C に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中 8%、1.9 ミリモル) を加え、得られた混合物を周囲温度に暖

め、次いで 2 時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた 100 ml のガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン (50 ml)、ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) および下記表に示したアリールトリエトキシシランの等モル量を加えた。その後、前記触媒 (0.012 ミリモル)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate) (0.015 ml、0.117 ミリモル) を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム (ヘプタン中 0.1 Molar 溶液の 1.3 ml、0.13 ミリモル) を加えた。急速な発熱重合が起こり、1 時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーを多量のアセトンで洗浄し 80°C で真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率および Mw データは以下のとおりである。それぞれの場合、プロトン NMR スペクトラムはアリールトリエトキシシランの 1 モルを反応性末端基としてそれぞれのポリマー鎖に結合していたことを示していた。

実施例 No.	アリルトリエトキシラン (ミリモル、モル%)	ポリマー収率 (g)	転化率 (%)	Mw	Mn
170	1.06、2%	4.4	88	43,560	17,500
171	3.18、6%	2.1	42	27,770	12,720

実施例 172

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン (40 ml)、ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) およびメチルメタアクリレート (1 ml) を加えた。その後、ニッケルエチルヘキサノエート (0.013 ミリモル) を加え、直ちに引き続いてメタアルミノキサン (1.9 ミリモル) を加えた。反応混合物を 2 時間周囲温度で攪拌

した後、メタノールで反応を停止した。ポリマーをアセトンで洗浄して、80℃ 真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は 1.3 g (26%) であった。プロトン NMR はポリマーがメチルメタアクリレート連鎖移動剤に基づく $-CH_2C(C H_3)=CO_2CH_3$ 基で停止していることを示していた。GPC データは $M_w = 142,000$ 、 $M_n = 50,700$ であった。

実施例 173 - 175

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン (60 ml)、ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) および 1-デセン (下記表に示される量) を加えた。その後、パラジウムトリフルオロアセテート (0.0321 Molar 溶液の 0.66 ml) およびヘキサクロロアセトン (0.129 Molar 溶液の 1.63 ml) を加えた。反応混合物を 1 時間周囲温度で攪拌した後、メタノールで反応を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄後、真空下 80℃ で一夜乾燥した。

実施例 No.	1-デセン (ml)	1-デセン (モル%)	ポリマー収率 (g)	Mw	Mn
173	0	0	4.15	779,000	133,000
174	0.2	2	4.49	628,000	154,500
175	1	10	3.06	135,000	34,000

実施例 176

磁性攪拌棒を備えた100mlガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン(60ml)、ノルボルネン(5g、53.1ミリモル)およびアリルトリエトキシシラン(1.2ml、1.085g)を加えた。その後、パラジウムトリフルオロアセテート(0.0321Molar液の0.66ml)

を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム(0.03861Molar溶液の0.54ml)およびヘキサクロロアセトン(0.129Molar溶液の1.63ml)を加えた。反応混合物を1時間周囲温度で攪拌した後、メタノールで反応を停止した。ポリマーをメタノールで洗浄後、真空下80℃で一夜乾燥した。ポリマーの収率は1.88g、Mw=33,000、Mn=19,300であった。

実施例 177-187

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸(HSbF_6 、0.45g、1.90ミリモル)を磁性攪拌棒を含むテフロン(登録商標)栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン(登録商標)製容器中に入れ、内容物を-27℃に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート(石油スピリット中8%、1.9ミリモル)を加え、得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで2時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた100mlガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン(60ml)、ノルボルネン(5g、53.1ミリモル)および下記表に示した種々

の量のオレフィンを加えた。その後、前記、触媒（0.018ミリモル）、BF₃・エーテラート（etherate）（0.02ml、0.162ミリモル）を加え、直ちに引き続いてトリエチルアルミニウム（0.18ミリモル）を加えた。1時間後メタノールで反応を停止した。ポリマーを多量のメタノールで洗浄し80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率およびMwデータは以下のとおりである。

実施例 No.	オレフィンの種類	オレフィン (モル%)	ポリマー-収率 (g)	転化率 (%)	Mw	Mn
177	アリルクロライド	2	3.5	70	685,000	201,000
178	アリルクロライド	5	3.3	66	458,000	186,000
179	アリルクロライド	10	3.15	63	351,000	163,000
180	ビニルトリエトキシシラン	2	4.65	93	77,000	29,000
181	アリルイソシアネート	2	2.1	42	271,000	112,000
182	アリルアルコール	2	4	80	79,000	35,000
183	アリルプロポライト	2	3.35	67	599,000	204,000
184	アリルグリシジルエーテル	2	1	20	159,000	83,000
185	アリルオキシトリメチルシラン	2	4.4	88	111,000	49,000
186	アリルフェノール	2	1	20	116,000	59,000
187	ビニルトリクロロアセテート	2	3.15	63	638,000	220,000

実施例 188

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸（HSbF₆、1.126g、4.76ミリモル）を磁性攪拌棒を含むテフロン（登録商標）栓／バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン（登録商標）製容器中に入れた。容器をアルコール／ドライアイス中で冷却した後、ニッケルエチルヘキサノエート（石油スピリット中8%、4

. 7 6 ミルモル) を加え、得られた混合物を室温に暖めた。

ノルボルネンおよび5-デシルノルボルネンの共重合

機械的攪拌機とバッフルを備えた250 mlの重合容器中に、ノルボルネン、5-デシルノルボルネンの75:25モル/モル混合物(10 g)、1-デセン(0.073 ml、0.39ミリモル)およびメチレンクロライド(88 ml)を加えた。-14℃で攪拌されている溶液に、上記の触媒(0.016 ml、0.019ミリモル)を加え、引き続きBF₃・エーテラート(etherate)(0.21 ml、0.17ミリモル)およびトリエチルアルミニウム(トルエン1 Molar溶液、0.19 ml、0.19ミリモル)を加えた。触媒成分の比(Ni:B:Al)の割合は1:9:10であり、モノマー:触媒(ノルボルネン類:Ni)の割合は4,000:1であった。アルミニウムアルキルの添加後、直ちに重合が起こり、すぐに発熱して-14℃から約6℃へ上昇し、最終的には13℃まで上昇した。

重合は希釈剤中のポリマー粒子が容易に攪拌できるスラリー状であり、1時間後エタノールを添加して停止した。ポリマーを濾過および大量のエタノールで洗浄して分離し、80℃真空下一夜乾燥することによりコポリマー生成物(9.03 g、収率90%)を得た。生成したポリマーは約8 ppmのアルミニウムおよび3 ppm未満のニッケルを含有していた。

実施例 189

実施例 177-187と同じ触媒を使用した。

磁性攪拌棒を備えた100 mlガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン(40 ml)およびノルボルネン(5 g、53.1ミリモル)を加えた。その後、前記触媒(0.013ミリモル)、BF₃・エーテラート(etherate)(0.015 ml)を加え、直ちに引き続いてジクロロエタン(4.8 ml)中の1-ヘキセノール(1.06ミリモル)と周囲温度で予め反応させたトリエチルアルミニウム(0.48ミリモル)を加えた。1時間後メタノールで反応を停止した。ポリマーをメタノールで十分に洗浄し80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は3.2 g(64%)であり、

GPCによる分子量(Mw)は244,000であり、Mnは104,500であった。

実施例190

磁性攪拌棒を備えた50mlガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン(20ml)、ノルボルネン(2.34g、24.8ミリモル)およびB-5-ヘキセニル-9-ボラビシクロノナンを加えた。その後、触媒A(0.006ミリモル)を加えた。1時間後メタノールで反応を停止した。ポリマーをメタノールで充分洗浄し80℃真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は1.8g(77%)であり、GPCによる分子量(Mw)は186,000であり、Mnは61,500であった。

実施例191-193

重合は、触媒成分の比が異なり、且つ1-デセンをCTAとして用いた以外は実施例110の操作に従って行った。

実施例 No.	触媒 (ミリモル)	アルキルA1 (ミリモル)	HCA (ミリモル)	1-デセン (ミリモル)	収率	Mw ×10 ⁻³	Mn ×10 ⁻³
191	Ni 0.021	TEAL 0.21	0.21	0	3.94g (79%)	69.9	163
192	Ni 0.021	TEAL 0.21	0.21	0.27	3.52g (70%)	68.1	143
193	Ni 0.021	TEAL 0.21	0.21	1.59	4.07g (81%)	27.6	60.1

実施例194および195

清浄で乾燥した窒素でパージした20mlの磁性攪拌棒を備えたセーラム容器中に、ニッケルエチルヘキサノエート(石油スピリット中8%、5ミリモル)を加えた。次に上記容器を-78℃に冷却し、トリフルオロ酢酸(CF₃CO₂H、

0.39 ml、5 ミリモル) を加えた。生成した混合物を周囲温度に暖め、1 時間周囲温度で攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

実施例 194

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) およびジクロロエタン (50 ml) を加えた。周囲温度下で、触媒 (約 0.013 ミリモル、1, 2-ジクロロエタンに溶解、3 ml)、BF₃・エーテラート (etherate) (0.117 ml) およびトリエチルアルミニウム (0.13 ミリモル) を加えた。最後の触媒成分を添加すると、急速な発熱重合が起こり、1 時間後メタノールを注入して重合を停止した。ポリマーを多量のアセトンで洗浄し、濾過して 80℃ 真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は 4.8 g (96%) であった。

実施例 195

1-デセン (0.5 ml) を連鎖移動剤として加えた他は、上記反応と同様に行った。ポリマーの収率は 3.2 g (64%) であった。

実施例 196

触媒の調製

清浄で乾燥した窒素でパージした 20 ml の磁性攪拌棒を備えたセラム容器中に、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中 8%、5 ミリモル) を加えた。次に上記容器を -78℃ に冷却し、トリフルオロメタスルホン酸 (CF₃SO₃H、0.44 ml、5 ミリモル) を加えた。生成した混合物を周囲温度に暖め、1 時間周囲温度で攪拌し、1, 2-ジクロロエタン (20 ml) で希釈した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、ノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) およびジクロロエタン (50 ml) を加えた。周囲温度下で、触媒 (約 0.013 ミリモル)、BF₃・エーテラート (etherate) (0.117 ml) およびトリエチルアルミニウム (0.13 ミリモル) を加えた。最

後の触媒成分を添加すると、急速な発熱重合が起こった。1時間後、重合は明らかに高転化率に達したので、メタノールを注入して反応を停止した。

実施例 197

触媒の調製

清浄で乾燥した窒素でパージした磁性攪拌棒を備えたセーラム容器中に、p-トルエンスルホン酸 ($\text{P-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 、0.95 g、5ミリモル) およびクロロベンゼン (5 ml) を加えた。この混合物を約 100℃ に加熱して、酸を溶解/溶融した。次に、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中 8%、5ミリモル) を加え、混合物を 10 分間攪拌した。その間に混合物は周囲温度まで冷却した。

ノルボルネンの単独重合

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、ノルボルネン (5 g、53.1ミリモル) およびジクロロエタン (50 ml) を加えた。周囲温度下で、触媒 (約 0.013ミリモル)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ (etherate) (0.117 ml) およびトリエチルアルミニウム (0.13ミリモル) を加えた。最後の触媒成分を添加すると、急速な発熱重合が起こった。1時間後、重合は明らかに高転化率に達したので、メタノールを注入して反応を停止した。

実施例 198 および 199

触媒の調製

ヘキサフルオロアンチモン酸 (HSbF_6 、0.45 g、1.90ミリモル) を磁性攪拌棒を含むテフロン (登録商標) 栓/バルブを備えた、乾燥窒素が充填されたテフロン (登録商標) 製容器中に入れ、内容物を -27℃ に冷却した。その後、ニッケルエチルヘキサノエート (石油スピリット中 8%、1.9ミリモル) を加え、得られた混合物を周囲温度に暖め、次いで 2 時間周囲温度にて攪拌した。

ノルボルネンの単独重合

実施例 198

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン (5

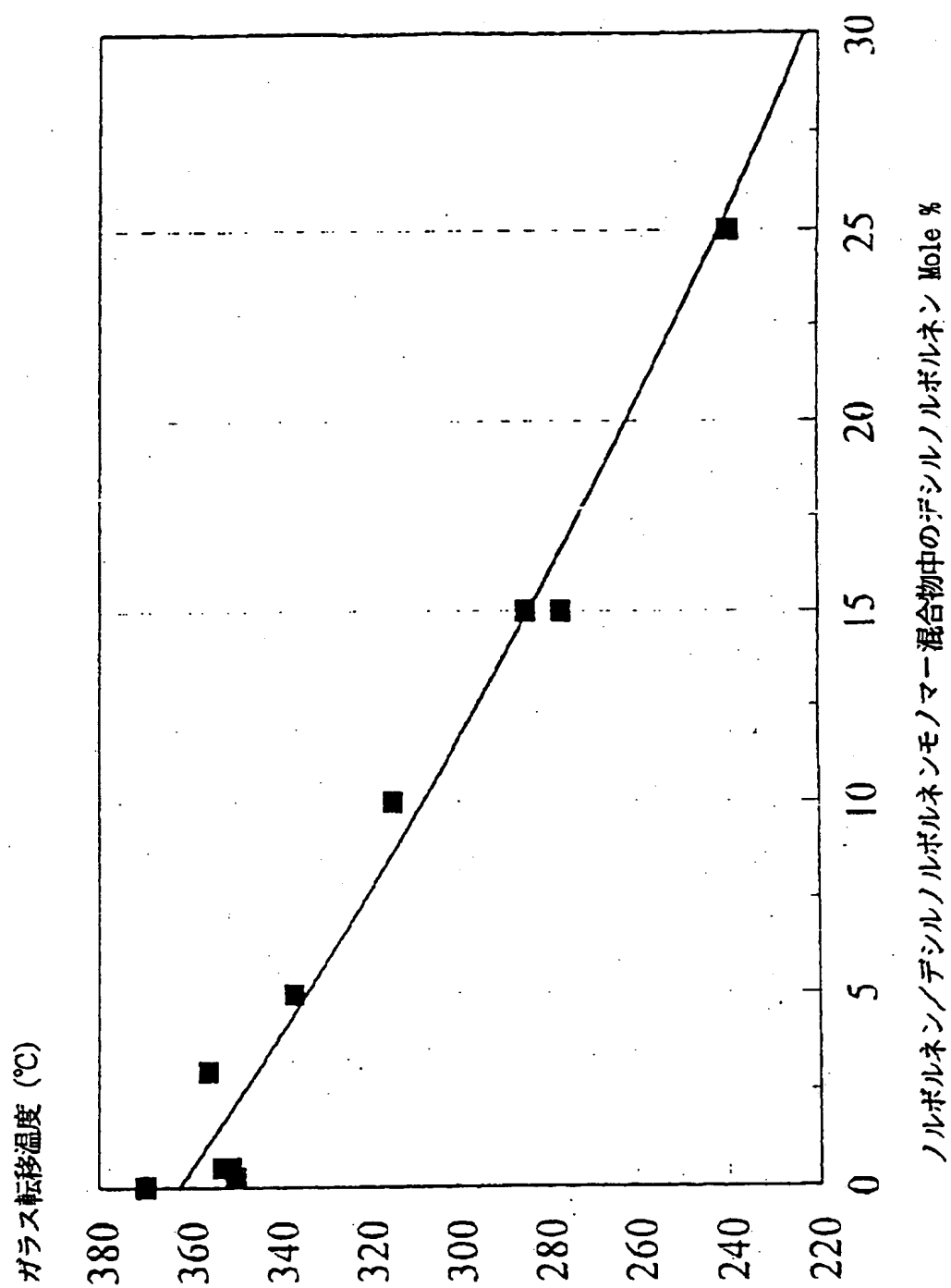
0 ml) およびノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) を加えた。その後、前記触媒 (0.013 ミリモル)、BCl₃ (0.017 ml) を加え、直ちに引き続いてシクロヘキサン中のトリエチルアルミニウム (0.13 ミリモル) を加えた。急速な重合が起こり、1 時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで、次にアセトンで洗浄し 80℃ 真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は 4.2 g (84%) に達した。

実施例 199

磁性攪拌棒を備えた 100 ml ガラス容器中に、1,2-ジクロロエタン (50 ml) およびノルボルネン (5 g、53.1 ミリモル) を加えた。その後、前記触媒 (0.013 ミリモル)、B(OEt)₃ (0.02 ml) を加え、直ちに引き続いてシクロヘキサン中のトリエチルアルミニウム (0.13 ミリモル) を加えた。急速な重合が起こり、1 時間後メタノールで重合を停止した。ポリマーをメタノールで、次いでアセトンで洗浄し 80℃ 真空下一夜乾燥した。ポリマーの収率は 5 g (100%) に達した。

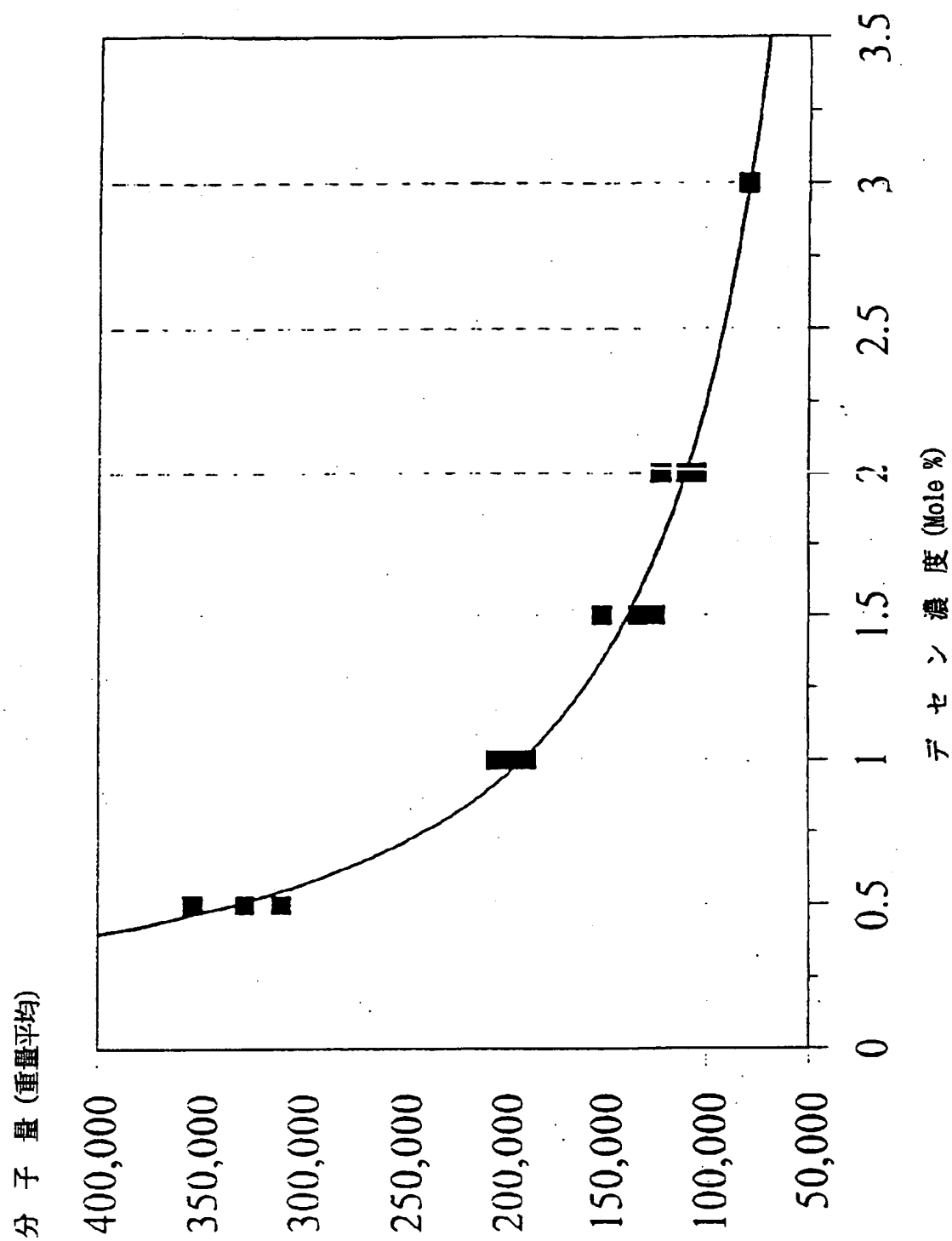
【 図 2 】

図 2



【 図 3 】

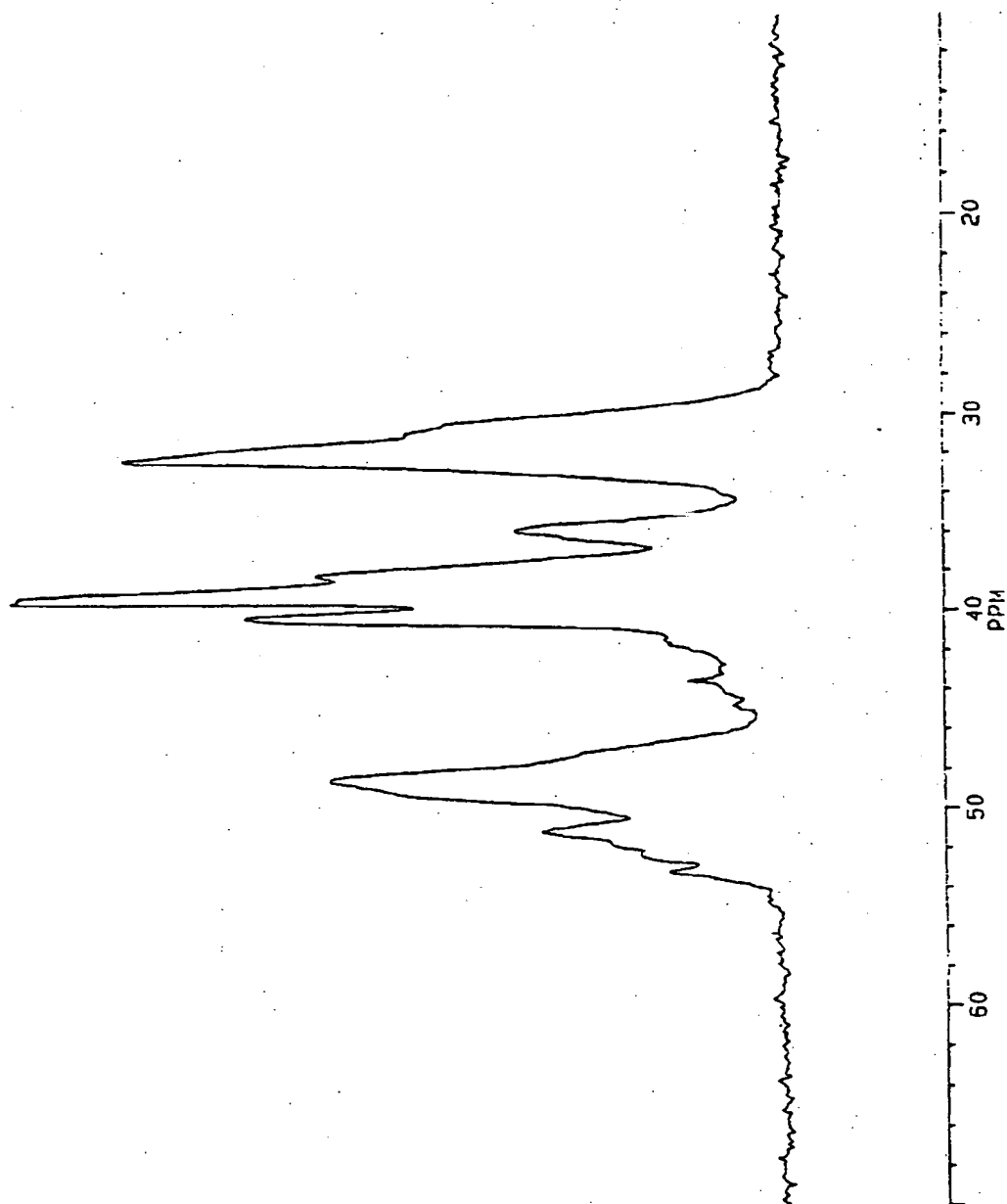
図 3



【 4 】

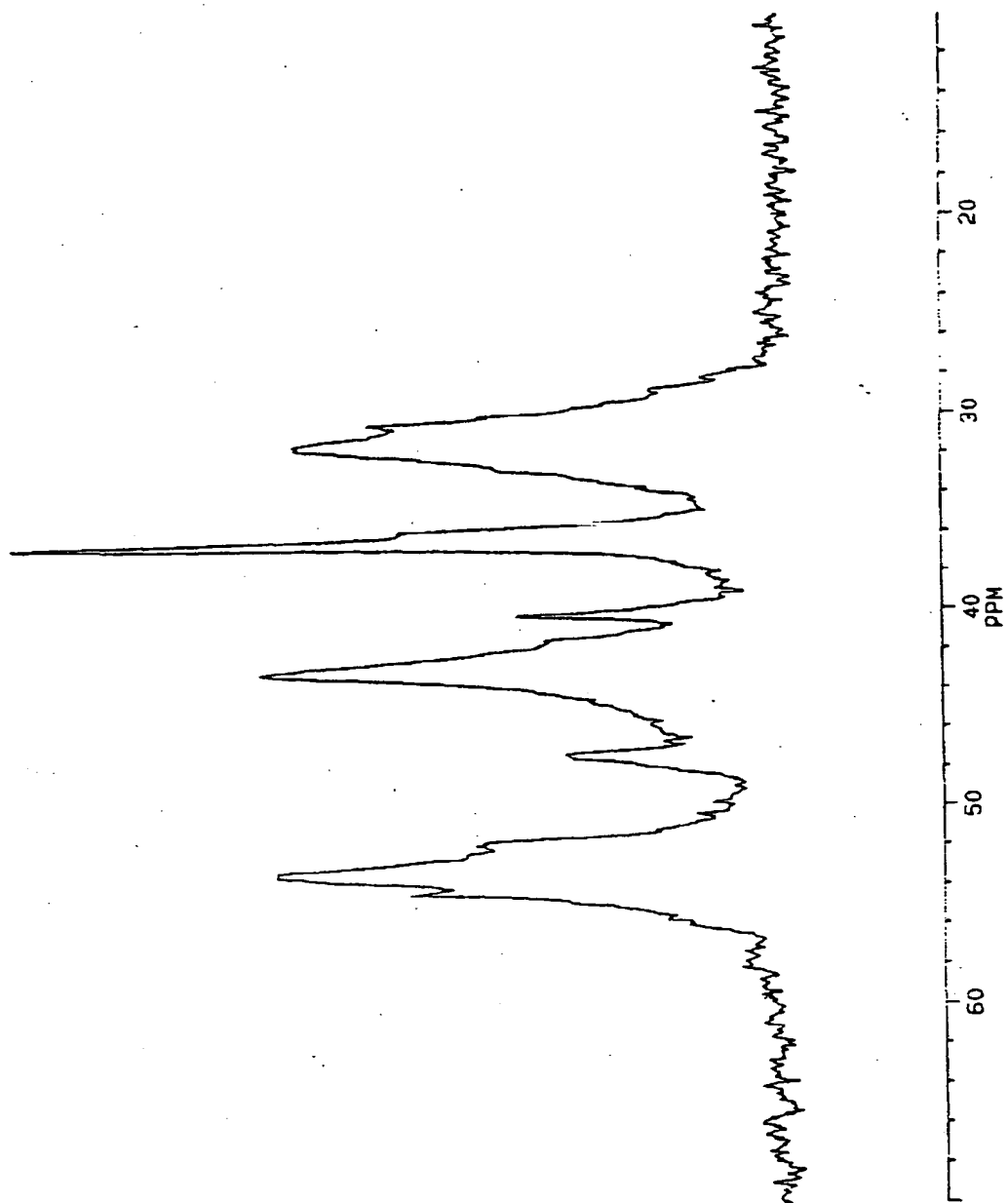
4

4



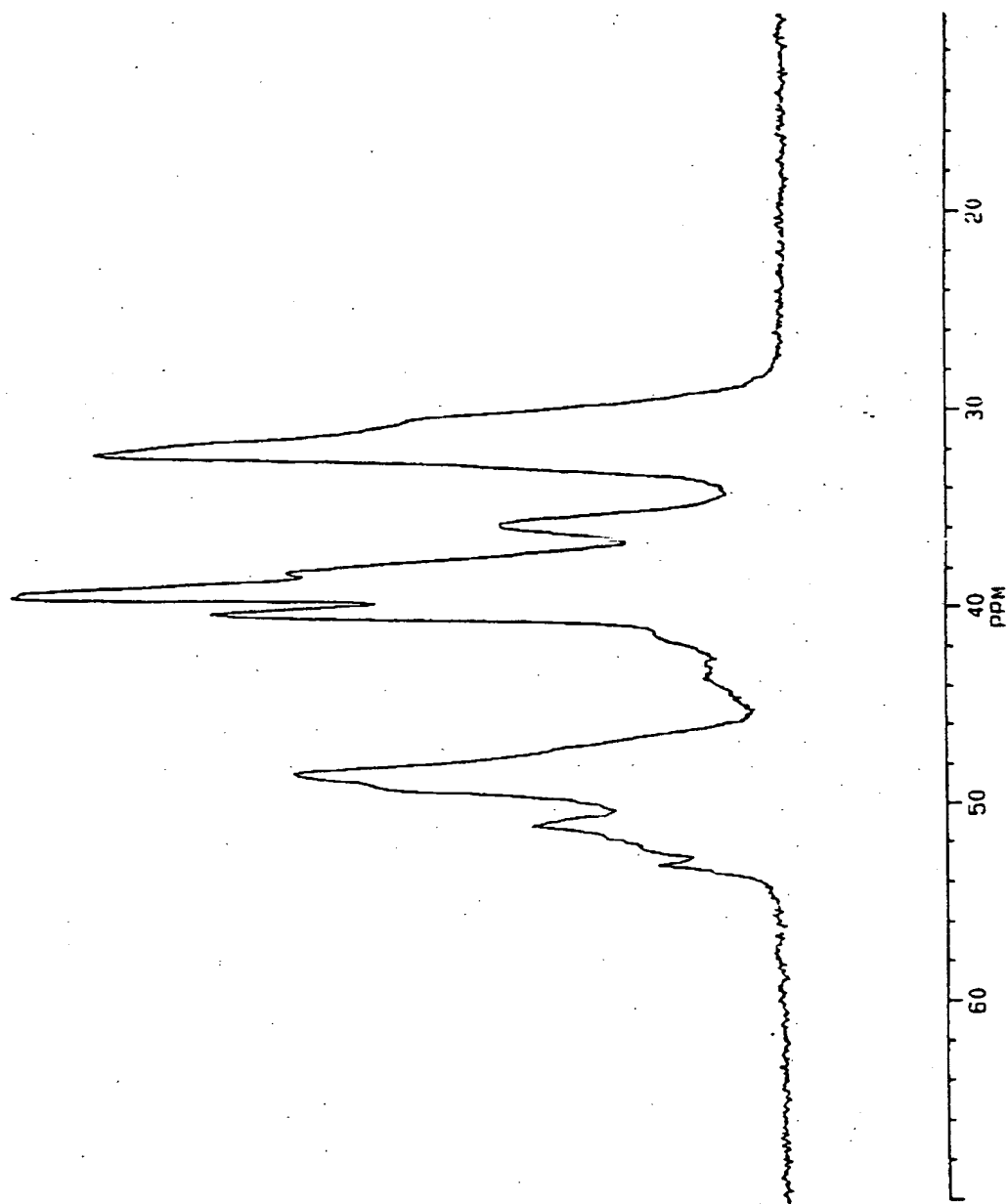
【 図 5 】

50



【 图 6 】

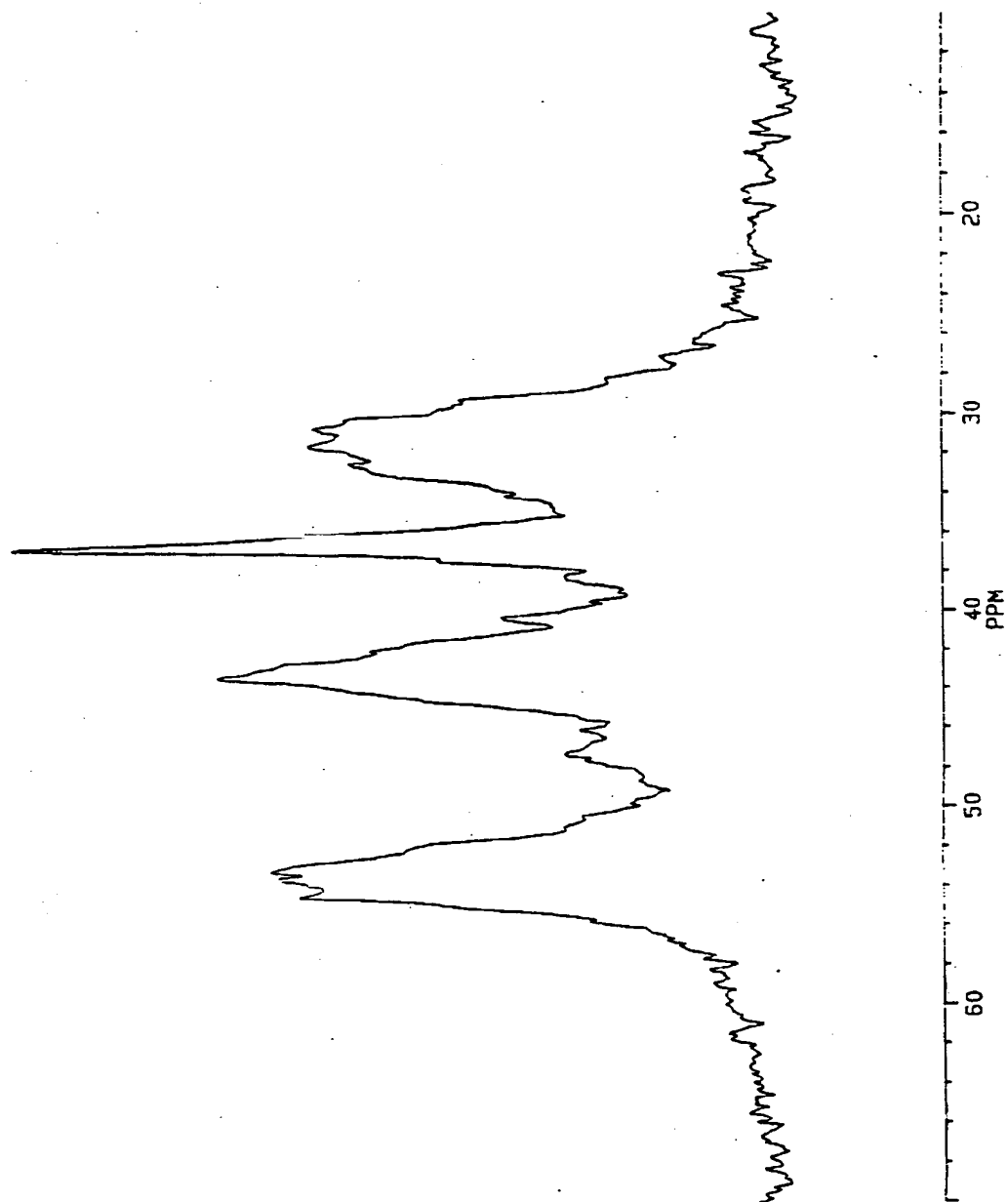
6



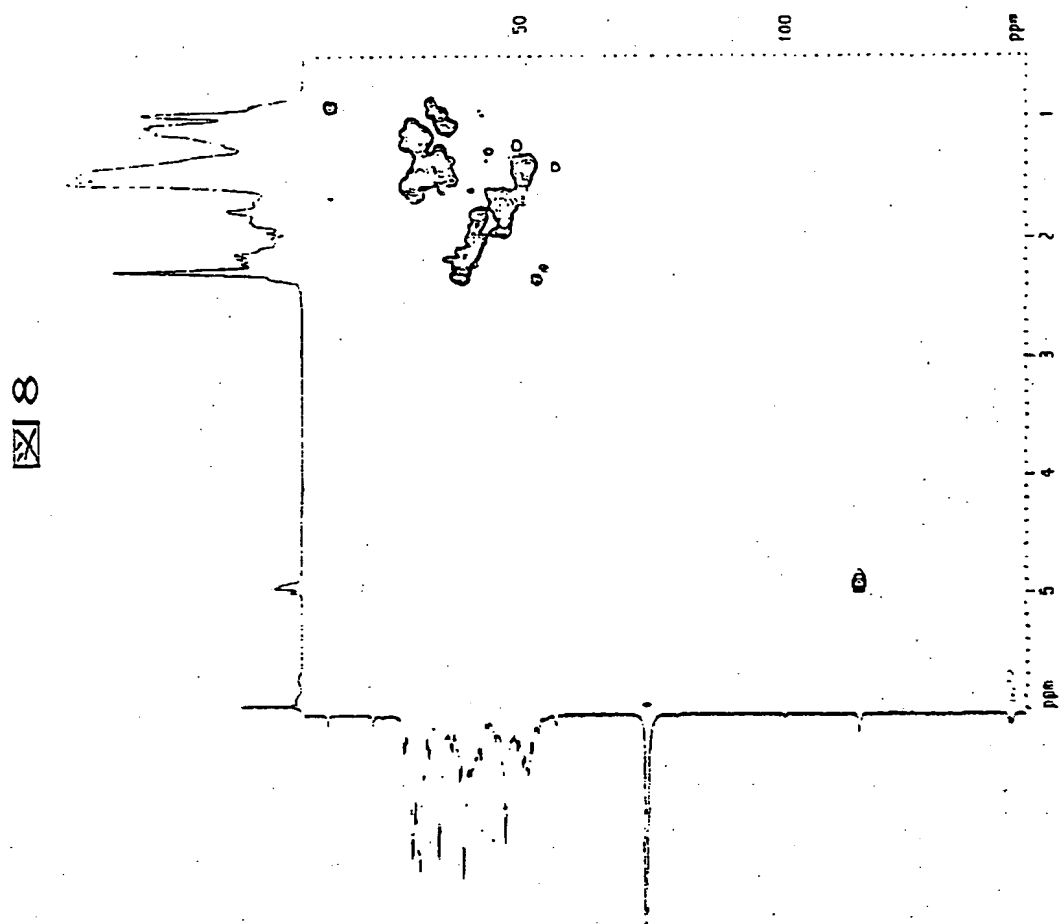
【 7 】

7

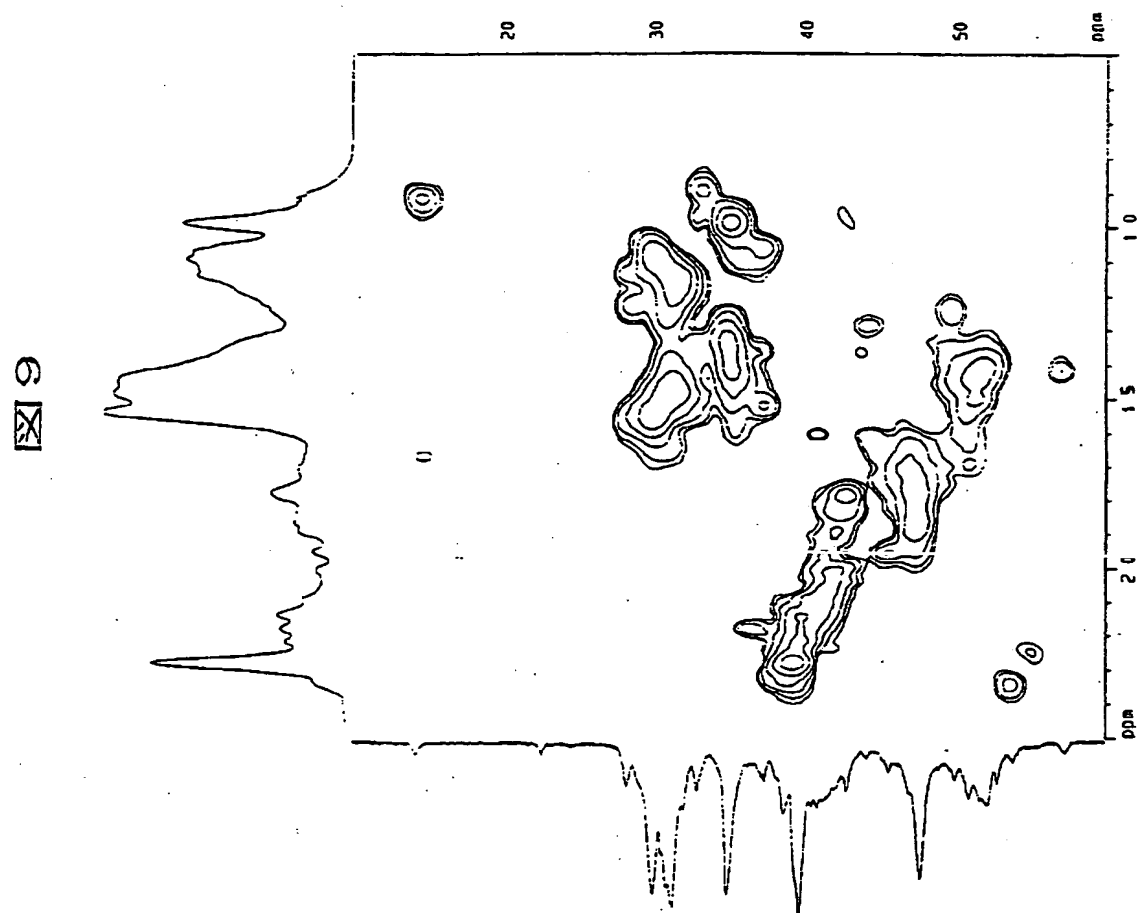
7



【 图 8 】



【 図 9 】



【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年8月25日

【補正内容】

(1) 原文第129頁の補正（翻訳文においては、第131頁第9行より第132頁第13行の「16. 該連鎖移動剤が、・・・21. 該単一成分触媒系が下記式」に相当する部分を下記のとおり補正）

16. 該連鎖移動剤が、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンおよび1-ドデセンからなる群から選択される請求項15の付加オリゴマー。

17. ノルボルネンまたは置換ノルボルネンから誘導され、47.5-48 ppmの間に中心が位置する狭い多重線を伴って45-55 ppmに共鳴を示す非橋頭CH基に関する¹³C-NMRスペクトルおよびオレフィン性末端基の¹³Cおよび¹H-NMR共鳴特性を有する繰返し単位の請求項1または1.1の付加ポリマーまたはオリゴマー。

18. 少なくとも1種のノルボルネン官能性モノマー、溶媒、各々VIII族遷移金属イオン源を含んでなる単一成分または多成分触媒系、並びにスチレン類、ビニルエーテル類および非共役ジエン類を除いた、末端オレフィン性二重結合を隣接する炭素原子間に有し、少なくとも1つの該隣接炭素原子はそれに結合した2個の水素原子を有する化合物から選択される連鎖移動剤を含有してなる付加ポリマーを形成するための反応混合物。

19. 該単一成分触媒系は、VIII族金属コンプレックスおよび弱く配位している対アニオンから実質的になり、該カチオンは1個の金属-炭素σ結合によって該VIII族金属に直接結合し、且つ3個以下のπ結合によって、弱く配位している中性の供与性配位子に結合している炭化水素基を有する請求項18の反応混合物。

20. 該金属が、ニッケル、パラジウムおよびコバルトからなる群から選択される請求項19の反応混合物。

21. 該単一成分触媒系が下記式

(2) 原文第132頁の補正（翻訳文においては、第134頁第9行より第13

5頁第16行の「ビス(トリフルオロアセテート)、・・・性連鎖移動剤、」に相当する部分を下記のとおり補正)

・・・ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、Pd(acetate)₂(PPh₃)₂、パラジウム(II)ブロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、鉄(II)クロライド、鉄(III)クロライド、鉄(II)ブロマイド、鉄(III)ブロマイド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、コバルト(II)アセテート、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート、コバルト(II)ベンゾエート、コバルトクロライド、コバルトブロマイド、ジクロロヘキシルコバルトアセテート類、コバルト(II)ステアレート、コバルト(II)テトラフルオロボレート、ビス(アリル)ニッケル、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス(アセトニトリル)ジクロライド、パラジウムビス(ジメチルスルホキサイド)ジクロライド、プラチニウムビス(トリエチルホスフィン)ハイドロブロマイド、ルテニウムトリス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、ルテニウムトリス(トリフェニルホスフィン)ハイドライドクロライド、ルテニウムトリクロライド、ルテニウムテトラキス(アセトニトリル)

ジクロライド、ルテニウムテトラキス(ジメチルスルホキサイド)ジクロライド、ロジウムクロライド、ロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)トリクロライドからなる群から選択される請求項28の反応混合物。

3 1. (a) 1 種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に 1 種以上の単環モノオレフィン、

(b) ポリマー鎖生長の開始および下記(c)成分との組み合わせによるポリマー鎖生長の維持を行なう、予め形成された該VIII族金属の単一成分コンプレックス金属触媒、

(c) 有機金属共触媒の不存在下に、予め決められた量の、スチレン類、ビニルエーテル類および共役ジエン類を除いた、末端オレフィン性二重結合を隣接する炭素原子間に有し、少なくとも 1 つの該隣接炭素原子はそれに結合した 2 個の水素原子を有する化合物から選択される末端オレフィン性連鎖移動剤、

【手続補正書】特許法第 184 条の 8

【提出日】1996 年 1 月 31 日

【補正内容】

(1) 原文第 140 頁の補正（翻訳文においては、第 142 頁第 16 行より第 143 頁第 21 行の「(b) トリアルキルアルミニウム類、・・・」に相当する部分を下記のとおり補正）

(b) トリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムハライド類、モノアルキルアルミニウムジハライド類およびアルキルアルミニウムセスキハライド類、並びに

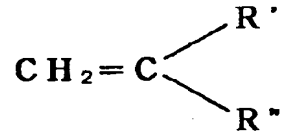
(c) 任意にルイス酸、強ブロンステッド酸、ハロゲン化合物、 $(C_4 - C_{12})$ 共役ジエン類および $(C_4 - C_{12})$ 脂環族ジオレフィン類並びにこれらの混合物から選択される電子供与化合物からなる群から選択された任意第 3 成分を含有する、但しアミノキサン共触媒を含有しない、

を含有する付加ポリマー形成用反応混合物。

4 7. 第 3 成分が存在し、第 3 成分が BF_3 、エーテラート、 $TiCl_4$ 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $B(OCH_2CH_3)_3$ 、およびトリス（パーフルオロフェニル）ボロン、 $HSbF_6$ 、および HPF_6 、 CF_3CO_2H 、 $FSO_3H \cdot SbF_5$ 、 $H_2C(SO_2CF_3)_2$ 、 CF_3SO_3H 、パラトルエンスルホン酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 46 の反応混合物。

48. 第3成分が存在し、第3成分がヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびクロラニルおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項46の反応混合物。

49. 下記式



(2) 原文第142頁の補正(翻訳文においては、第144頁第13行より第145頁第2行の「52. 1種以上の・・・である請求項55の反応混合物。」に相当する部分を下記のとおり補正)

52. 1種以上のノルボルネン官能性モノマーおよび任意に単環モノオレフィン、溶媒および多成分触媒系、この多成分触媒系は

(a) ニッケル源、

(b) トリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウムクロライド類およびこれらの混合物からなる群から選択される有機アルミニウム化合物、並びに

(c) $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 、 HSbF_6 、ブタジエン、シクロオクタジエンおよびこれらの混合物からなる群から選択される成分を含有する、を含んでなる、但しアミノキサン共触媒を含有しない、付加ポリマー用反応混合物。

53. 該ニッケル源がニッケルアセチルアセトナート類、ニッケルカルボキシレート類、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3\text{CH}_3)_2$ 、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフロオロボレートからなる群から選択される化合物から選択されるニッケル塩である請求項52の反応混合物。

54. 該有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウムおよびジエチルアルミニウムクロライド、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項53の反応混合物。

55. 該(c)成分がBF₃・エーテラートおよびHSbF₆を含有する請求項54の反応混合物。

56. アルミニウム金属：BF₃・エーテラート：ニッケル金属：HSbF₆のモル比が10：9：1：1-2である請求項55の反応混合物。

(3) 原文第150頁の補正(翻訳文においては、第151頁第17行より第153頁第4行の「52. 金属はニッケル、・・・請求項82の反応混合物。」に相当する部分を下記のとおり補正)

・・・金属はニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される、並びにアルキルアルミニウム化合物を含有してなる、但しアミノキサン共触媒を含有しない、付加ポリマー形成用反応混合物。

82. 該VIII族遷移金属化合物が、ニッケルアセチルアセトナート類、ニッケルカルボキシレート類、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、コバルトネオデカノエート、パラジウムエチルヘキサノエート、NiCl₂(PPh₃)₂、NiCl₂(PPh₃CH₃)₂、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、トランス-PdCl₂(PPh₃)₂、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、Pd(acetate)₂(PPh₃)₂、パラジウム(II)ブロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィ

ン) パラジウム (II)、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (II)、ニッケロセン、ニッケル (II) アセテート、ニッケルブロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、コバルト (II) アセテート、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、コバルト (II) ベンゾエート、コバルトクロライド、コバルトブロマイド、

ジクロロヘキシルコバルトアセテート類、コバルト (II) ステアレート、コバルト (II) テトラフルオロボレート、ビス (アリル) ニッケル、ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス (アセトニトリル) ジクロライドおよびパラジウムビス (ジメチルスルホキサイド) ジクロライドからなる群から選択される請求項 8 1 の反応混合物。

8 3. 該 VIII 族金属化合物が、ニッケルエチルヘキサノエート、パラジウムエチルヘキサノエートおよびコバルトネオデカノエートからなる群から選択される請求項 8 2 の反応混合物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 94/13166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F32/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 244 276 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 27 November 1991 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 1995

Date of mailing of the international search report

27. 04. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

Information on patient family members

Internal Application No

PCT/US 94/13166

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family member(s)

Publication date

GB-A-2244276

27-11-91

NONE

フロントページの続き

- (72)発明者 マッキントッシュ、レスター ハワード
ザ・サード
アメリカ合衆国 オハイオ 44139、クヤ
ホガ フォールズ、チエストナット ボウ
ルバード 928
- (72)発明者 バーンズ、デニス アレン
アメリカ合衆国 オハイオ 44256、メデ
ィナ、ハフマンロード 3888
- (72)発明者 ローデス、ラリー ファンダーパーク
アメリカ合衆国 オハイオ 44224、シル
バー レイク、ビンセント ロード 3036